

**Spektroskopie und Kinetik
von optisch angeregten
HgTl-Metalldampfexcimeren**

Dissertation der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilian-Universität München

Jürgen Pfaff

München 1980

1981

Spektroskopie und Kinetik

von optisch angeregten

HgI-Metall dampfexcimeren.

D I S S E R T A T I O N

der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von:

Jürgen Pfaff
aus Dunzweiler

München, den 19. November 1980



1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Peisl

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Feb. 1981

Zusammenfassung

Metalldampfexcimeren kommen auf Grund zweier Eigenschaften als Lasermedien in Frage. Wegen der tiefliegenden Energiezustände der Metallatome können Emissionskontinua im sichtbaren Spektralbereich, bzw. im nahen UV erwartet werden und zum anderen kann man wegen der geringen Ionisationsenergien der Metalle hohe Wirkungsgrade bei der Umsetzung von elektrischer Energie in Lichtenergie erzielen.

Ein interessantes Beispiel der Metalldampfexcimeren ist das HgTl-Molekül. Bei diesem Molekül besitzt der niedrigste elektronisch angeregte Zustand $B^2\Sigma_{1/2}$ eine einzige Potentialkurve, die bei der Dissoziationsgrenze in die atomaren Zustände 6^1S_0 (Hg) und $7^2S_{1/2}$ (Tl*) übergeht. Es ist bereits bekannt, daß bei den Excimeren Hg₂ und HgCd eine Lasertätigkeit durch metastabile Molekülzustände, die in die gleiche Dissoziationsgrenze wie der strahlende Zustand münden, verhindert wird. Bei HgTl und bei allen weiteren heteronuklearen Excimeren, die von Hg und den Elementen der Gruppe III des Periodensystems gebildet werden, existieren solche metastabilen Zustände nicht. Deshalb ist die Untersuchung von HgTl besonders interessant. Ein weiterer Vorteil ist, daß Tl von den Elementen der Gruppe III den höchsten Dampfdruck besitzt.

HgTl*-Excimermoleküle lassen sich im elektronisch angeregten Zustand $B^2\Sigma_{1/2}$ bilden, indem man zunächst Tl-Atome in den $7^2S_{1/2}$ -Zustand anregt, die anschließend in einem Dreikörperstoß mit Hg-Atomen zu HgTl-Molekülen rekombinieren.

Der Grundzustand $X\ 1/2$ von HgTl ist schwach gebunden; deshalb ist direkte optische Anregung der Moleküle auf dem Übergang $X\ 1/2 - B^2\Sigma_{1/2}$ möglich. Nach Anregung mit einem kontinuierlichen Argon⁺-Laser stellt sich für die Besetzung der Schwingungsniveaus innerhalb des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustandes eine stationäre Boltzmannverteilung ein. Durch Messung der Inten-

sitätsverhältnisse von atomarer zu molekularer Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Temperatur erhält man die Energieabstände zwischen dem atomaren Zustand $7^2S_{1/2}$ und dem jeweils betrachteten Schwingungsniveau. Mit diesen Ergebnissen lassen sich für die elektronischen Zustände $X\ 1/2$, $X\ 3/2$ und $B^2\Sigma\ 1/2$ Potentialkurven konstruieren und Dissoziationsenergien angeben.

Die Analyse des Zeitverhaltens der Fluoreszenz bei gepulster optischer Anregung mit einem stickstofflasergepumpten Farbstofflaser liefert Informationen über die Kinetik des Systems. Im einzelnen wurden folgende Prozesse untersucht:

- Dreierstoßrekombination von $Tl^*(7^2S_{1/2})$ mit $Hg(6^1S_0)$ zu $HgTl^*(B^2\Sigma\ 1/2)$.

$HgTl$ -Moleküle werden fast ausschließlich bei Dreikörper-Stößen von einem Tl^* -Atom mit zwei Hg -Atomen gebildet, da die Hg -Dichte um mehrere Größenordnungen höher ist als die Tl -Dichte. Aus der Abhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Tl -Zustands $7^2S_{1/2}$ von der Hg -Dichte läßt sich deshalb die Geschwindigkeitskonstante $k(3)$ der Dreierstoßrekombination ermitteln: $k(3) = 1 \times 10^{-31}\text{ cm}^6\text{ s}^{-1}$.

- Relaxation und Dissoziation von $HgTl^*$ -Molekülen aus hochangeregten vibronischen Zuständen.

Direkte optische Anregung von $HgTl$ -Molekülen aus dem schwach gebundenen Grundzustand $X\ 1/2$ führt wegen des kleineren Gleichgewichtsabstands von $HgTl^*$ in hochliegende Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands. Die Geschwindigkeitskonstante k für Stoßprozesse, die zu Relaxation bzw. Dissoziation führen, wird mit einem neu entwickelten Verfahren aus Intensitätsmessungen bestimmt: $k = 2.9 \times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. Die Anteile, die auf Relaxation bzw. Dissoziation entfallen, werden zu 60% bzw. 40% abgeschätzt.

- Stoßdesaktivierung von relaxierten, tiefliegenden vibronischen Niveaus.

Die Lebensdauern der Schwingungsniveaus im angeregten elektronischen Zustand, die nach verschiedenen Relaxationsprozessen besetzt wurden, werden durch Stöße verkürzt. Für einen potentiellen HgTl-Laser stellt dies einen Verlustmechanismus dar, da diese Niveaus die oberen Laserzustände sind. Die gemessene Desaktivierung wird durch Modellrechnungen qualitativ erklärt. Es zeigte sich, daß die Desaktivierung keinen wesentlichen Verlustmechanismus darstellt.

- Energietransfer durch Stöße

$$\text{Tl} + \text{Hg}^*, \text{Hg}_2^*(\text{metastabil}) \rightleftharpoons \text{Tl}^*, \text{HgTl}^* + \text{Hg}.$$

In einer Hg-Tl-Gasentladung werden sehr viele metastabile Hg^* -Atome bzw. Hg_2^* -Moleküle gebildet. Der Energietransfer von diesen metastabilen Zuständen zu angeregten Zuständen von HgTl kann deshalb als Pumpmechanismus von Bedeutung sein. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Energietransfer wurde aus Lebensdauerermessungen ermittelt, die in Abhängigkeit von der Tl-Dichte durchgeführt wurden. Der Wirkungsquerschnitt beträgt: $\sigma = 165 \text{ \AA}^2$.

Zum Abschluß der Experimente wurde eine Verstärkungsmessung durchgeführt, um direkt nachzuprüfen, ob sich das System als Laser eignet. HgTl^* wurde in diesem Experiment durch optische Anregung in der Nähe des atomaren Übergangs $6^2\text{P}_{1/2} - 7^2\text{S}_{1/2}$ von Tl bei 380 nm gepumpt. Für alle Wellenlängen der HgTl^* -Fluoreszenzkontinua bei 459 und 656 nm konnte jedoch keine Verstärkung festgestellt werden, da die Reabsorption durch den $\text{B}^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand und den $\text{X } 3/2$ -Zustand eine sehr große Rolle spielt und Verluste bewirkt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSANGABE

Seite

1 Einleitung

1

2 Spektroskopie

4

2. 1 Elektronische Zustände

4

2. 2 Optische Anregung

6

2. 3 Apparatur

7

2. 3. 1 Anregungslaser und Fluoreszenznachweis

7

2. 3. 2 Fluoreszenzzelle mit Ofen

10

2. 4 Fluoreszenzspektrum

12

2. 5 Anregungsspektren von HgTl

17

2. 5. 1 Anregung in der Nähe des atomaren Tl-Übergangs $6^2P_{1/2}-7^2S_{1/2}$

17

2. 5. 2 Molekulare Anregung im blauen Band bei 459 nm

19

2. 6 Potentialbestimmung

21

2. 7 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren

31

2. 8 Anregung des Tl $6^2D_{3/2}$ -Zustandes

34

2. 8. 1 Zeitintegriertes Spektrum

35

2. 8. 2 Zeitaufgelöste Spektren

38

3 Kinetik

40

3. 1 Rekombination angeregter Tl-Atome mit Hg zu HgTl*

41

3. 2 Aufbau und Zerfall der Tl $6^2P_{3/2}$ - Besetzung

46

3. 3	Relaxation und Dissoziation von HgTl^* -Molekülen aus hochangeregten Schwingungszuständen	51
3. 3. 1	Ratengleichungen und spontane Lebensdauer	51
3. 3. 2	Bestimmung der Ratenkonstanten aus Intensitätsmessungen	55
3. 4	Lebensdauermessungen an HgTl^* -Molekülen in niedrigen Schwingungsniveaus	59
3. 4. 1	Spontane Lebensdauer	59
3. 4. 2	Stoßdesaktivierung von schwingungsrelaxierten HgTl^* -Molekülen	63
3. 5	Energietransfer von Hg^* , Hg_2^* nach Tl^* , HgTl^*	71
4	<u>Verstärkungsmessung</u>	80

Anhang

A	Berechnung der HgTl -Grundzustandsdichte	88
B	Berechnung der Dichte von Stoßpaaren	91
C	Verstärkungskoeffizienten für 459 und 656 nm-Licht	92

1 Einleitung

Excimer-Moleküle erhalten ihren Namen aus der englischen Bezeichnung "excited dimer", was soviel bedeutet wie "angeregtes zweiatomiges Molekül". Dies soll darauf hinweisen, daß solche Moleküle nur im elektronisch angeregten Zustand stabil sind, während der Grundzustand antibindend oder höchstens schwach gebunden ist.

Bei solchen Systemen beobachtet man Emissionskontinua, die für gebunden-freie Übergänge, bei denen die Moleküle nach dem Aussenden eines Photons dissoziieren, typisch sind. Diese Eigenschaft macht Excimere zu aussichtsreichen Laserkandidaten, da - falls eine Anregung gelingt - die Bedingung der Besetzungsinversion automatisch erfüllt ist. Außerdem kann man hoffen, daß diese Laser über weite Bereiche der Emissionsbänder abstimmbar sind.

An den meisten Excimern sind Edelgasatome beteiligt, denn auf Grund der abgeschlossenen äußeren Elektronenhüllen sind Edelgase im Grundzustand chemisch inaktiv. Doch können bindende Potentiale erwartet werden, wenn die Edelgasatome in höheren Zuständen vorliegen. 1972 wurde dann auch erstmals Lasertätigkeit eines Excimers am Beispiel von Xe_2 bei 172 nm schlüssig nachgewiesen /1/. In diesem Experiment wurde Xe_2^* durch Elektronenstrahlpumpen von Xenongas unter

hohem Druck gebildet. In Tab. 1 sind die Laserwellenlängen der wichtigsten Excimere zusammengestellt. Die bereits angedeutete Abstimmbarkeit von Excimern wurde erstmals an Xe_2^* realisiert. Es wurde eine Abstimmung von 7 nm bei einer Linienbreite von 0.13 nm erreicht /9/.

Tab. 1:

Zusammenfassung der wichtigsten Excimerlaser.

Excimer	(nm)	Ref.
Xe_2	172	/1/
Kr_2	146	/2/
Ar_2	126	/3/
XeBr	282	/4/
XeF	354	/5/
XeCl	308	/6/
KrF	249	/6/
ArF	193	/7/
KrCl	222	/8/

Eine weitere Gruppe von Excimeren läßt sich aus den Metallatomen der Gruppe II des Periodensystems bilden, die genau wie die Edelgase eine $1s_0$ -Konfiguration aufweisen. Das besondere Interesse an diesen Metалldampfexcimeren gründet sich im wesentlichen auf zwei Eigenschaften.

Erstens besitzen diese Metallatome tiefliegende Zustände, so daß Molekülniveaus, die in der Dissoziationsgrenze in diese atomaren Zustände münden, Emission im sichtbaren Wellenlängenbereich, bzw. im nahen UV erwarten lassen, im Gegensatz zu den Edelgasexcimeren, deren Abstrahlung im UV bzw. im VUV erfolgt.

Zweitens haben die Metalle gute Gasentladungseigenschaften, da die Ionisationsgrenzen sehr niedrig liegen, was sich bei der Anregung günstig auswirken sollte. In einer Quecksilber-Gasentladung läßt sich zum Beispiel ein Wirkungsgrad von mehr als 50% bei der Umsetzung von elektrischer Energie in Lichtenergie bei der 253.7 nm-Linie erzielen.

Von den Elementen der Gruppe II besitzt Hg außerdem den höchsten Dampfdruck (Siedepunkt: 357°C), so daß sich Hg₂ als Excimer zu Untersuchungen geradezu anbietet. Umfassende Experimente an diesem System wurden auch durchgeführt und sind in einem Übersichtsartikel /10/ ausführlich dargestellt. Es konnte jedoch bisher keine Verstärkung in der Emission gemessen werden, wobei die Existenz von metastabilen Molekülniveaus als Ursache dafür angesehen werden muß. Einige metastabile Zustände liegen energetisch tiefer als der strahlende Zustand; dadurch relaxiert ein großer Teil der Hg₂-Moleküle in diese langlebigen Niveaus, aus denen sie erst wieder durch Stöße in den strahlenden Zustand zurückgebracht werden müssen. Außerdem absorbiert Hg₂ in diesen metastabilen Niveaus das Licht des strahlenden Übergangs und geht dabei in höhere Molekülzustände über.

Nimmt man heteronukleare Moleküle, so entfällt die Aufteilung der Zustände in solche gerader und ungerader Symmetrie auf Grund der Unterscheidbarkeit der Kerne, und die Zahl der metastabilen Niveaus wird dadurch vermindert. Als heteronukleares Molekül innerhalb der Gruppe II bietet sich HgCd an, da Cadmium ebenfalls einen hinreichend großen Dampfdruck (Siedepunkt: 765°C) besitzt. Aber auch bei HgCd wurde keine Verstärkung gemessen, was ebenfalls mit Absorption durch immer noch vorhandene metastabile Niveaus erklärt wird.

Wählt man nun als Partner für Hg ein Element, dessen Konfiguration im Grundzustand $^2P_{1/2}$ oder $^2P_{3/2}$ und im ersten angeregten Zustand somit $^2S_{1/2}$ ist, so erhält man zu diesem angeregten Zustand nur ein mögliches Molekülniveau, nämlich einen $^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand. Als Partner für Hg kommen deshalb die Elemente der Gruppe III in Frage, von denen Thallium den höchsten Dampfdruck hat (Siedepunkt: 1457°C).

HgTl ist also das einzige Metaldampfexcimer, bei dem nur eine einzige Potentialkurve im Dissoziationslimit in das erste angeregte atomare Niveau mündet und das mit verhältnismäßig geringem technischen Aufwand (Temperaturen bis 1000°C) gebildet werden kann.

Erste Untersuchungen wurden von Drummond und Schlie /11/ durchgeführt, die HgTl mit Hilfe einer Tl-Resonanzlampe anregten. Die Ergebnisse waren recht ermutigend. Für die vorliegende Arbeit wurde HgTl* mit gepulster optischer Anregung erzeugt, um durch Lebensdauermessungen die Kinetik des Systems zu untersuchen. Daneben wurden mit Daten aus spektroskopischen Untersuchungen Molekülpotentiale konstruiert und zum Abschluß wurde eine Verstärkungsmessung durchgeführt.

2 Spektroskopie

2.1 Elektronische Zustände

Aus den Termschemata von Hg und Tl in Abb. 1 sieht man, daß die niedrigsten angeregten Zustände in Tl tiefer liegen als in Hg. Der Grundzustand von Tl weist eine große Feinstrukturaufspaltung von fast 1 eV in $6^2P_{1/2}$ und $6^2P_{3/2}$ auf.

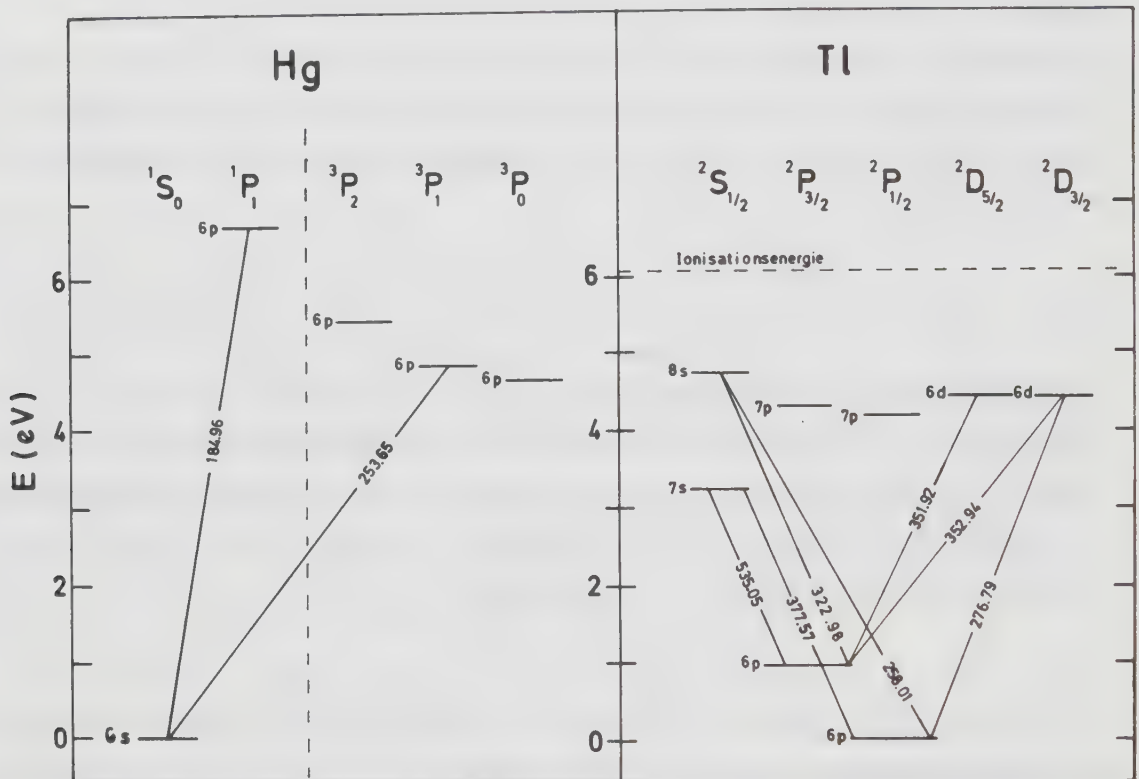


Abb. 1: Termschemata von Hg und Tl.

Die untersten Molekülzustände werden also, von großen Kernabständen kommend, aus den Konfigurationen $Hg(6^1S_0)$ und $Tl(6^2P_{1/2}, 6^2P_{3/2}, 7^2S_{1/2})$ gebildet. In Abb. 2 werden die entsprechenden Potentialkurven gezeigt, so wie sie von Drummond und Schlie /11/ vorgeschlagen wurden. Diese Kurven gehen auf Potentiale des ähnlichen Systems $TlXe$ zurück; die von Cheron, Scheps und Gallagher /12/ aus der Druckverbreiterung der atomaren Resonanzlinien von Tl bestimmt wurden. Für $HgTl$ wurden die Potentiale von $TlXe$ so modifiziert, daß sie die Form der gemessenen $HgTl$ -Spektren erklärten. Es ist

noch zu erwähnen, daß die Werte für den Kernabstand auf einer Abschätzung der Autoren beruhen.

Die Zustände $X\ 1/2$, $X\ 3/2$ und $A\ 1/2$ gehören wegen der großen Feinstrukturaufspaltung in Tl nach /13/ zum Hund'schen Kopplungsfall c, d.h. die Spin-Bahn-Kopplung im Tl-Atom bleibt erhalten, und der aus $\vec{s}$ und $\vec{l}$ gebildete Elektronendrehimpuls $\vec{j}$ koppelt an die Kernverbindungsachse. Im $P_{1/2}$ -Zustand von Tl ist $s=1/2$, $l=1$ und $j=1/2$ und damit ist der Betrag der Projektion von $\vec{j}$ auf die Kernverbindungsachse auch $1/2$. Das ergibt den $X\ 1/2$ -Zustand. Im $P_{3/2}$ -Zustand ist $j=3/2$; deswegen sind für die Beträge der Projektion

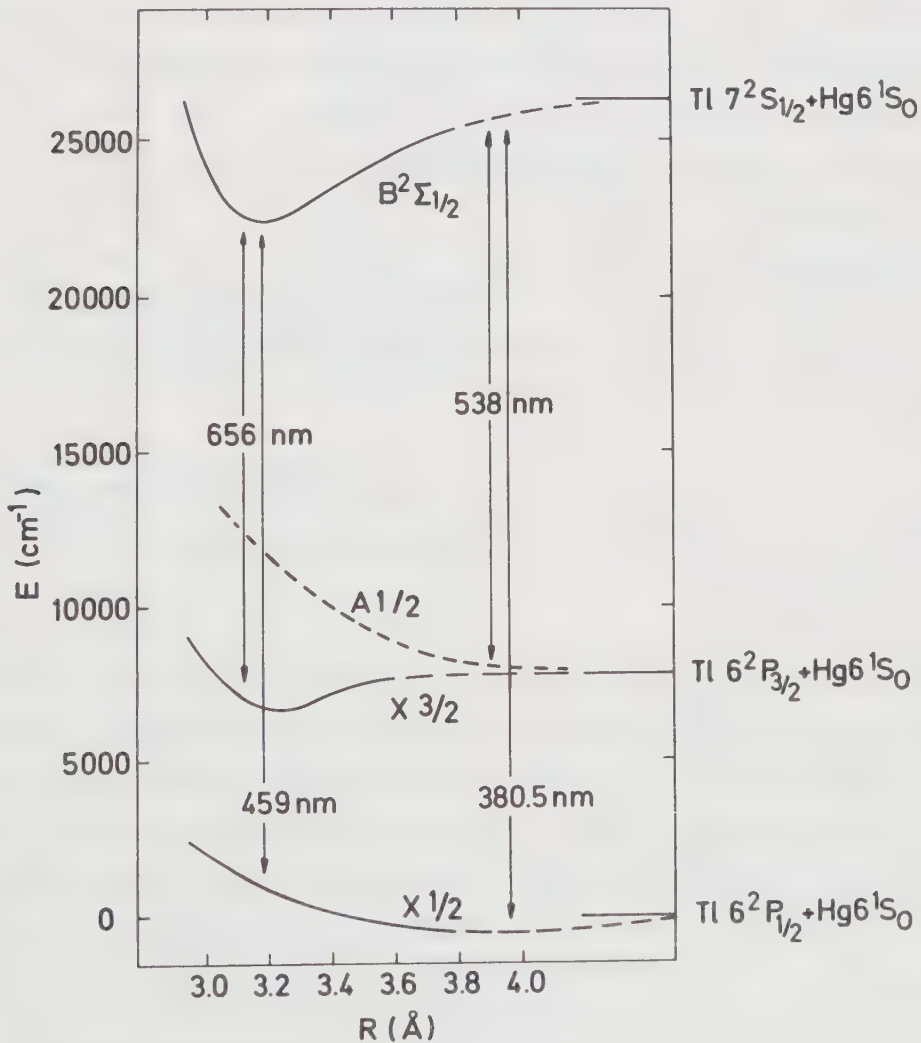


Abb. 2: Potentialkurven von HgTl /11/.

zwei Werte möglich, $1/2$ und $3/2$ mit den Zuständen $X\ 3/2$ und $A\ 1/2$. Das $B^2\Sigma\ 1/2$ -Niveau wird aus den atomaren Konfigurationen $1S_0$ (Hg) und $2S_{1/2}$ (Tl) gebildet, und daher sind der Betrag des Bahndrehimpulses der Elektronen L und seine Projektion auf die Kernverbindungsachse gleich Null. Mit Spin $S=1/2$ gehört dieser Zustand also nach [13] zum Hund'schen Kopplungsfall b.

2. 2 Optische Anregung

Wenn der Grundzustand eines Excimers keinerlei Bindungsenergie besitzt, ist die Frage nach der Anregung des Systems gleichbedeutend mit der Frage nach der Bildung der Moleküle, da eine direkte optische Anregung nicht möglich ist. Man kann in diesem Fall den atomaren Übergang benutzen und zuerst die Atome anregen. Anschließend wird das Molekül durch einen Stoß des angeregten Atoms mit dem Partneratom gebildet, wobei ein dritter Stoßpartner beteiligt sein muß, um Impuls- und Energieerhaltungssatz gleichzeitig zu erfüllen.

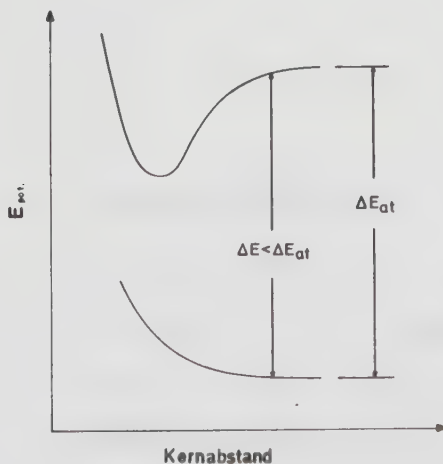


Abb. 3:

Schematische Darstellung der Druckverbreiterung und Rotverschiebung einer Spektrallinie.

Da bereits bei geringer Dichte atomare Übergänge, die vom Grundzustand ausgehen, optisch dicht werden, wählt man die Wellenlänge des anregenden Lichts leicht rotverschoben zur Resonanzlinie, wie in der Abb. 3 angedeutet ist. In Tl ist selbst bei hohen Temperaturen praktisch nur der $6^2P_{1/2}$ -Zustand besetzt, die Anregung kann also bei ca. 378 nm erfolgen (Übergang von $6^2P_{1/2}$ nach $7^2S_{1/2}$).

2. 3 Apparatur

2. 3. 1 Anregungslaser und Fluoreszenznachweis

Die Anregung von HgTl erfolgt in einer Quarzzelle, in der sich ein Gemisch von Hg- und Tl-Dampf befindet, mit einem Farbstofflaser, der von einem Stickstofflaser gepumpt wird. Das Fluoreszenzlicht wird mit einem Monochromator spektral zerlegt und durch einen Photomultiplier mit nachfolgendem Boxcar-Integrator nachgewiesen.

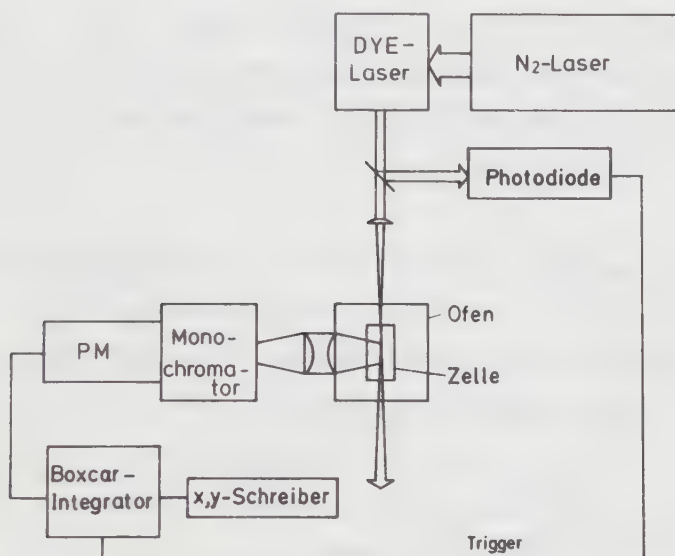


Abb. 4:

Apparatur.

Der Boxcar-Integrator wird von den Impulsen einer Photodiode (Fa. Centronix, BPX 65), auf die ein Teil der Intensität des Laserpulses fällt, getriggert. Das Photomultiplier-Signal wird erst nach Durchlaufen einer Verzögerungsleitung (Fa. Tektronix, 7 M 11, 50 Ohm Delay-Line) auf den Eingang des Boxcar-Integrators gegeben, da dieser erst 75 ns nach Erhalt des Triggerpulses aufnahmebereit ist.

Ein Boxcar-Integrator mißt die Spannung, die am Eingang anliegt, während eines Zeitfensters, das nach einem Triggerpuls zu einem festgelegten Zeitpunkt geöffnet wird. Die Breite des Zeitfensters kann kontinuierlich verstellt

werden, und außerdem läßt sich der Öffnungszeitpunkt automatisch verschieben. Deshalb kann mit Fensterbreiten, die schmal gegenüber dem Signalpuls sind, die Form dieses Pulses abgetastet werden.

Dies läßt sich zur Messung der Lebensdauer angeregter Zustände verwenden, indem, wie oben beschrieben, das exponentielle Abklingen der Fluoreszenz direkt gemessen wird.

Der Boxcar-Integrator besitzt Analogausgänge für Zeitfenstervorschub und Meßsignal, mit denen die Pulsform auf einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet wird.

Der Boxcar-Integrator mittelt die Spannung über die Dauer des Zeitfensters. Durch die Wahl einer Zeitkonstante kann man darüberhinaus noch eine Mittelung über mehrere aufeinanderfolgende Pulse erzielen.

In diesem Experiment wurden Meßintervalle von 350 ps bis 100 ns verwendet, was bei einer Wiederholfrequenz des Lasers von 10 Hz zu einer sehr guten Gleichlichtunterdrückung (Ofenlicht usw.) von 2.9×10^8 bzw. 10^6 führt.

Technische Daten

Boxcar Integrator

Fa. Princeton Applied Research Model 162

Zeitverschiebung:

Bereich: 100 ns - 50 ms

Linearität: 0.25 % des Bereichs, min. ± 3 ns

Zwei Kanäle , A und B

Einschübe:

1. Sampled Integrator Model 163
 Sampling Head Typ S - 1 (Fa. Tektronix)
 Zeitfenster: 350 ps fest
2. Gated Integrator Model 164
 Zeitfenster: 5 ns - 5 ms kontinuierlich einstellbar

Zusatzeinrichtungen:

1. Digital Storage Option Model 162/99
 Digitale Speicherung wird empfehlenswert bei einer Pulsfolgefrequenz, die kleiner als 20 Hz ist.
2. A / B Option Model 162/97
3. LOG (A / B) Option Model 162/96
4. Digital Readout Option Model 162/98

Monochromator

Fa. Jobin Yvon Model H.R.S. 2
 Brennweite: 600 mm
 Öffnungsverhältnis: 1 / 5.7
 Auflösungsvermögen: 20000
 Dispersion: 12 Å / mm (Bei einem Gitter mit 1200 l/mm)

Laser

1. N₂-Laser

Fa. Molelectron Model UV 400
 Laserwellenlänge: 337.1 nm
 Pulsbreite: 10 ns
 Strahldimensionen: 6 mm vertikal
 25 mm horizontal
 Strahldivergenz: kleiner 1 mrad vertikal
 kleiner 7 mrad horizontal

Pulsleistung/Pulsenergie: 400 kW / 4 mJ bei 20 Hz
100 kW / 1 mJ bei 100 Hz

2. Farbstofflaser

Fa. Molelectron Model DL - 300

Der Laser ist in der sog. Hänsch-Konfiguration
/14/ (Abb. 5) aufgebaut

Abstimmbereich: 360 - 750 nm
Bandbreite: 0.4 cm^{-1}
Pulsenergie: 700 μJ bei 380 nm
Pulsbreite: 6 ns
Strahldimension: 0.3 mm
Strahldivergenz: 2 mrad

Die Spezifikationen von Photomultiplier und Monochromator-
gitter werden in den einzelnen Kapiteln beschrieben, da
verschiedene Typen verwendet wurden.

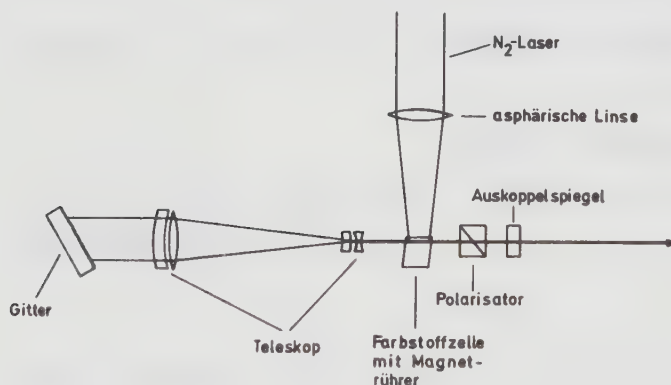


Abb. 5:

Aufbau des Farbstoff-
lasers in der Hänsch-
Konfiguration /14/.

2. 3. 2 Fluoreszenzzelle mit Ofen

Die Zelle (Abb. 6, Seite 11) besteht aus Quarz (Suprasil)
und besitzt zwei Reservoir, wobei sich Hg im abgewinkelten
Seitenarm und Tl in dem kugelförmigen Fuß befinden (Hg: Fa.
Merck, analyserein; Tl: Fa. Ventron, 99.999% rein). Die Sub-
stanzen Quecksilber und Thallium werden in die Reservoir
destilliert. Die Quarzzelle wird an eine Vakuumapparatur

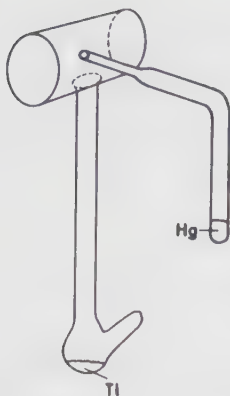


Abb. 6:

Fluoreszenzzelle
aus Quarz.

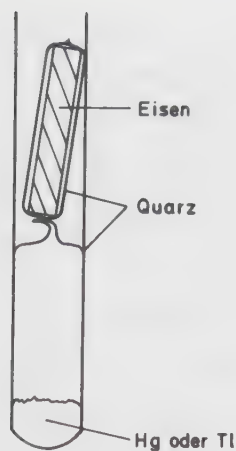


Abb. 7:

Ampullen zur Destil-
lation von Hg bzw. Tl.

angeglast und evakuiert. Die Glasapparatur kann bis 400°C , die Zelle bis 1000°C ausgeheizt werden, man erreicht dadurch mit einer Öldiffusionspumpe einen Enddruck von ca. 10^{-8} mbar, wobei die Ölrückströmung durch eine Falle mit aktiviertem Aluminiumoxid verhindert wird. Dann werden zwei Ampullen, die ebenfalls an das Vakuumsystem angeschmolzen sind, geöffnet, ohne das Vakuum zu belüften. Dazu wird die Nase der Ampulle (Abb. 7) mit einem in Quarz eingeschmolzenen Eisenstück, das mit einem Magneten hochgehoben wird, aufgeschlagen. Danach wird das Metall aus dieser Ampulle in das Reservoir destilliert. Die Thallium-Ampulle wurde bereits durch einen ähnlichen Destillationsvorgang gefüllt, um durch diese zweifache Destillation Thallium möglichst von allen Verunreinigungen zu säubern, da sonst die Oberfläche des Quarzes angegriffen wird. Der Quarzkolben, aus dem die erste Destillation erfolgt, ist nach dieser fast undurchsichtig, seine Oberfläche zeigt Spuren einer Verätzung. Nach der doppelten Destillation hingegen wird die Zelle bei Temperaturen bis 1000°C nicht mehr angegriffen.

Bei einer Zelle mit Vorratsarmen für zwei Substanzen ist nur der Dampfdruck der flüchtigeren Substanz exakt durch die Temperatur des Reservoirs definiert, weil die Temperatur der anderen Zellenteile höher ist. Die zweite Substanz diffundiert von ihrem Reservoir in das der ersten, da hier

die Temperatur am niedrigsten ist. Dadurch ist der Dampfdruck der zweiten Substanz niedriger, als es der Temperatur ihres Reservoirs entspricht. Im vorliegenden Fall ist also nur die Dampfdichte von Quecksilber als der flüchtigeren Substanz genau bekannt.

Der Materialtransport von Tl in den Hg-Seitenarm ist jedoch bei dem in dieser Arbeit benutzten Tl-Dampfdruck (<1 mbar) so gering, daß die Zelle monatelang betrieben werden kann, ohne nennenswerten Verlust an Tl.

Der Ofenaufbau besteht aus Feuerleichtsteinen, die mechanisch gut bearbeitet werden können und besitzt drei getrennt heizbare Räume für Hg-Reservoir, Tl-Reservoir und Beobachtungsteil. Geheizt wird der Ofen mit Widerstandsdraht aus Chrom-Aluminium (Fa. Thyssen, CrAl255, $1.87 \Omega/\text{m}$), der zu Spiralen aufgerollt und in Keramikschaalen, ähnlich denen der Rohröfen, eingezogen ist. Die Heizleistung im Beobachtungsraum und im Tl-Reservoirraum beträgt je 2 kW, während für den Hg-Reservoirraum ca. 400 Watt genügen. Die Temperaturen werden mit Platin-Rhodium-Thermoelementen (Fa. Degussa, Din 43710) gemessen und mit elektronischen Heizleistungsreglern (Fa. Metrawatt, R0-8 PDPI) eingestellt, bzw. konstant gehalten.

2. 4 Fluoreszenzspektrum

Zur Aufnahme eines Spektrums von HgTl wurde das Zeitfenster des Boxcar-Integrators auf 70 ns eingestellt, damit nach der Laseranregung möglichst das gesamte Fluoreszenzsignal erfaßt wird. Die Lebensdauern der beteiligten Zustände sind wesentlich kleiner als 70 ns.

Damit die Intensitäten bei allen Wellenlängen relativ zueinander richtig wiedergegeben werden konnten, wurde die spektrale Abhängigkeit des Nachweissystems kalibriert. Dazu diente eine Quarz-Halogenlampe (Fa. General Electric,

Q 6 A/T4/1 C1 200 W) als Standard-Lichtquelle, wobei die gemessenen Intensitäten $I(\lambda)$ für den gewünschten Wellenlängenbereich mit den Soll-Intensitäten /15/ verglichen wurden, um die relativen Nachweiswahrscheinlichkeiten $w(\lambda)$ zu erhalten. Die Kalibrierung wurde für folgendes Nachweissystem durchgeführt:

- 60 cm-Monochromator (Seite 9).
- Holographisches Gitter (Fa. Jobin Yvon, 1200 l/mm, 400-1100 nm).
- Photomultiplier mit GaAs-Kathode (Fa. RCA, C 31034)
(Dieser Photomultiplier muß wegen des hohen Dunkelstromes auf Grund der Rotempfindlichkeit gekühlt werden.
Kühlkammer: Fa. Products For Research, TE-104 RF).

Das zeitintegrierte Spektrum (Abb. 8) wurde mit diesem Nachweissystem unter folgenden experimentellen Bedingungen aufgenommen:

Die Anregung bei 378 nm geschah mit dem Farbstoff BiBuQ (Fa. Lambda Physik, LC 3860), mit dem Pulsenergien von 700 μJ erreicht wurden.

Hg-Dichte: $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Tl-Dichte: ca. $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Temperatur im Beobachtungsraum: $T=880^\circ\text{C}$

Die beiden atomaren Tl-Linien in dem Spektrum bei 377.6 und 535.0 nm gehören zu den Übergängen $7^2\text{S}_{1/2} - 6^2\text{P}_{1/2}$, bzw. $6^2\text{P}_{3/2}$. Der Intensität der 377.6 nm-Linie ist natürlich auch Laserstreulicht überlagert.

Die 535 nm-Linie tritt als verstärkte spontane Emission auf /16, 17/, da durch die hohe Pulsleistung eine hohe Anregungsdichte des $7^2\text{S}_{1/2}$ -Zustandes aufgebaut wird, was zur Besetzungsinversion gegenüber dem $6^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand führt, da dieser Zustand thermisch nicht besetzt ist. Die Intensität dieser Linie wird zum überwiegenden Teil innerhalb eines Kegels, der 2 m außerhalb der Zelle einen Durchmesser von ca. 10 cm erreicht, symmetrisch zur Anregungsachse

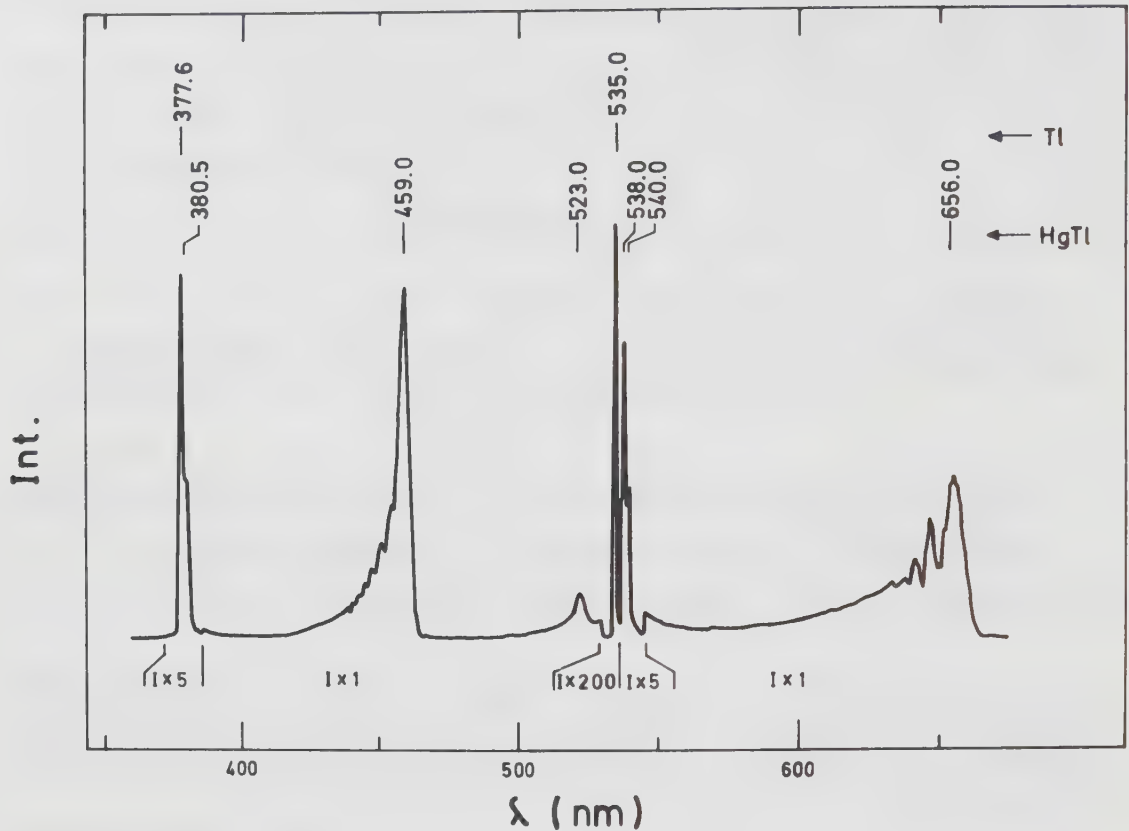


Abb. 8: Zeitintegriertes Fluoreszenzspektrum nach gepulster optischer Anregung des $7^2S_{1/2}$ -Zustands in Tl; die Intensitäten sind spektral kalibriert.

emittiert und zeigt das typische Interferenzmuster kohärenten Lichts (Speckle).

Die molekularen Bänder bei 459 und 656 nm sind Fluoreszenz von schwingungsrelaxierten HgTl-Molekülen und gehören zu den elektronischen Übergängen $B^2\Sigma_{1/2} - X_{1/2}$ beziehungsweise $B^2\Sigma_{1/2} - X_{3/2}$. Übergänge von $B^2\Sigma_{1/2}$ nach $A_{1/2}$ wurden im Wellenlängengebiet bis 850 nm nicht beobachtet.

Die Schulter bei 380.5 nm in der Flanke der einen, und die beiden Satelliten bei 538 und 540 nm neben der anderen atomaren Linie kommen durch Fluoreszenzübergänge aus hochangeregten Schwingungsniveaus zustande und lassen sich folgendermaßen erklären:

Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist die Wahrscheinlichkeit für Übergänge aus den höheren Schwingungsniveaus an den klassischen Umkehrpunkten am größten, so daß der größte Teil der Fluoreszenz bei den Wellenlängen, die den Umkehrpunkten entsprechen, emittiert wird. Die Wellenlängen lassen sich aus dem Energieabstand der beiden Potentialkurven errechnen. Verlaufen nun beide Potentialkurven über einen gewissen Kernabstandsbereich parallel, so besitzt das Fluoreszenzlicht aus Schwingungsniveaus, deren klassische Umkehrpunkte in diesem Bereich liegen, nahezu die gleiche Wellenlänge, wenn die Abstrahlung von diesen Umkehrpunkten ausgeht. Es entsteht also ein Intensitätsmaximum durch Emission aus vielen Schwingungs-Rotations-Niveaus bei fast gleicher Wellenlänge.

Diese sogenannten Satelliten treten bei großen Kernabständen auf, da hier die Steigung der Potentialkurven (dE_p/dR) klein ist.

Ein weiteres molekulares Band liegt bei 523 nm; sein Ursprung ist vermutlich ein Zustand, der in Abb. 9 durch die gestrichelte Potentialkurve angedeutet ist. Das Minimum dieser Kurve hat ungefähr die gleiche potentielle Energie wie der Tl $7^2S_{1/2}$ -Zustand. In 2. 5 wird gezeigt, daß dieses Band nicht durch Übergänge aus dem $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand in einen noch unbekannten unteren Zustand entstehen kann.

Übergänge aus diesem gestrichelt eingezeichneten Potentialtopf zum $X\ 1/2$ -Zustand werden nicht beobachtet, was bedeutet, daß dieser Übergang optisch verboten ist. Vermutlich handelt es sich um den $\Delta_{5/2}$ -Zustand der von Tl($6^2D_{5/2}$) und Hg(6^1S_0) gebildet wird und dessen Übergang zu $X\ 1/2$ die Auswahlregel $\Delta J=0, \pm 1$ verbietet.

Ähnliche Spektren wurden, wie schon erwähnt, von Drummond und Schlie [11] erhalten, die in ihrem Experiment die 377.6 nm-Linie einer Tl-Lampe zur Anregung benutzten. Auch bei einer Gasentladung in einem Hg-Tl-Gemisch sind solche Spektren beobachtbar [29].

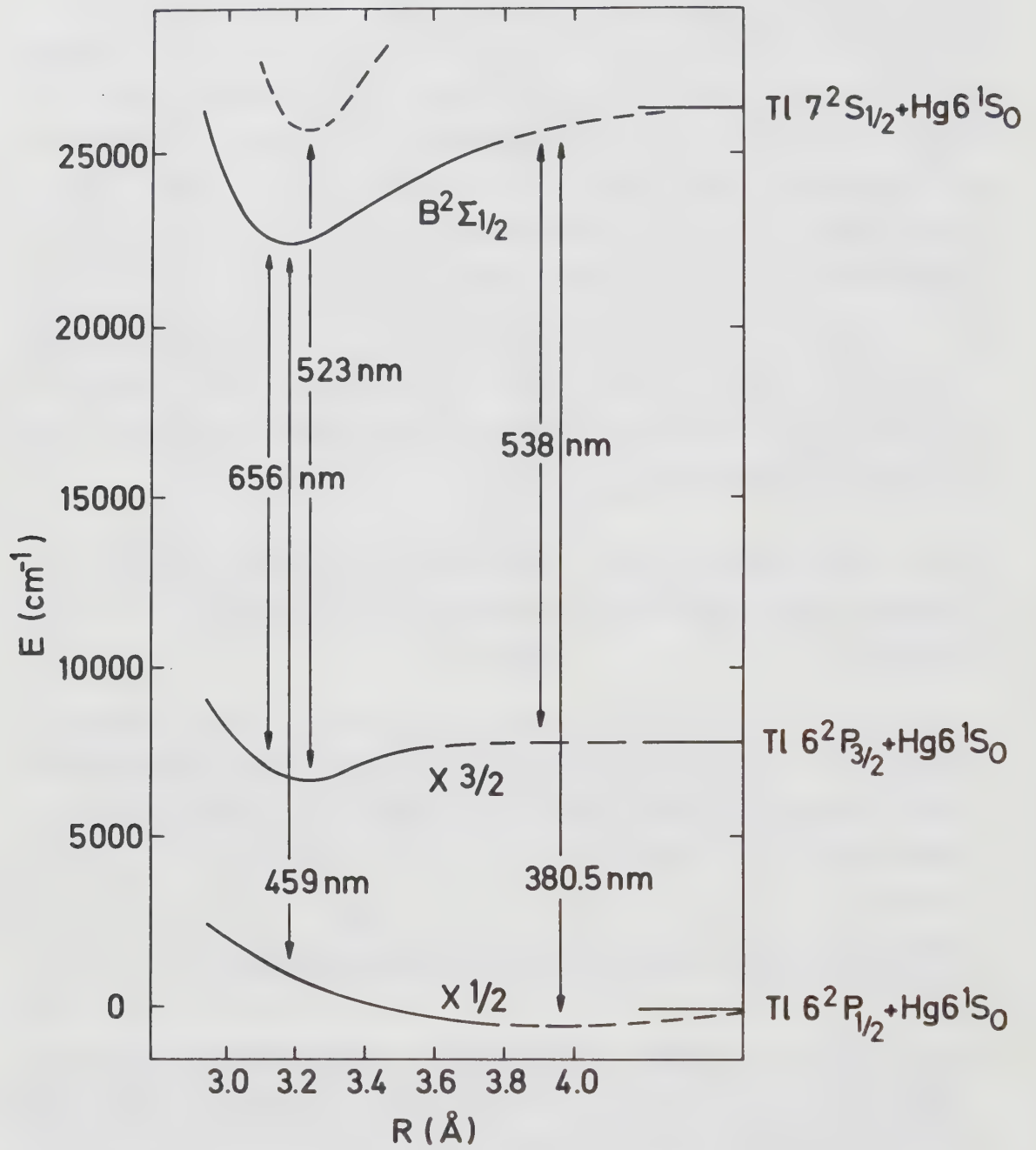


Abb. 9: Potentialkurven von HgTl. Der Ausgangszustand der 523 nm -Fluoreszenz ist durch die gestrichelte Kurve angedeutet.

2. 5 Anregungsspektren von HgTl

2. 5. 1 Anregung in der Nähe des atomaren Tl-Übergangs $6^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$

In diesem Experiment wird der Monochromator auf eine feste Wellenlänge eingestellt, um die Intensität eines bestimmten Fluoreszenzübergangs zu beobachten, während die Anregungswellenlänge des Lasers durchgestimmt wird. Auf diese Weise erhält man das Anregungsspektrum für den Zustand, von dem die beobachtete Fluoreszenz ausgeht.

Solche Anregungsspektren wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

Hg-Dichte: $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Tl-Dichte: ca. $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

$T = 850^\circ\text{C}$

In Abb. 10 sind von oben nach unten die Anregungsspektren der Ausgangszustände der HgTl-Kontinua bei 459, 656 und 523 nm sowie des Tl $7^2S_{1/2}$ -Zustandes gezeigt. Ganz unten ist die Ausgangsleistung des Lasers gegen seine Wellenlänge aufgetragen.

Man sieht aus diesen Bildern, daß die 459 nm- und 656 nm-Fluoreszenz den oberen Zustand gemeinsam haben, da ihre Anregungsspektren identisch sind. Ein Maximum der Besetzung dieses Zustandes wird erreicht, wenn der Laser auf den atomaren Übergang bei 377.6 nm abgestimmt ist, aber auch wenn er 3 nm langwellig verschoben ist. Das erste Maximum entsteht dadurch, daß eine große Zahl von Atomen angeregt wird, aus denen der $B^2\Sigma_{1/2}$ durch Rekombination bevölkert wird. Das zweite Maximum bei 380.5 nm ist auf molekulare Absorption zurückzuführen. Dies ist möglich, weil der Grundzustand von HgTl schwach gebunden ist. Das Minimum des $X_{1/2}$ -Zustandes liegt bei größerem Kernabstand als das des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustandes, so daß seine direkte Anregung in hohe Schwingungsniveaus führt.

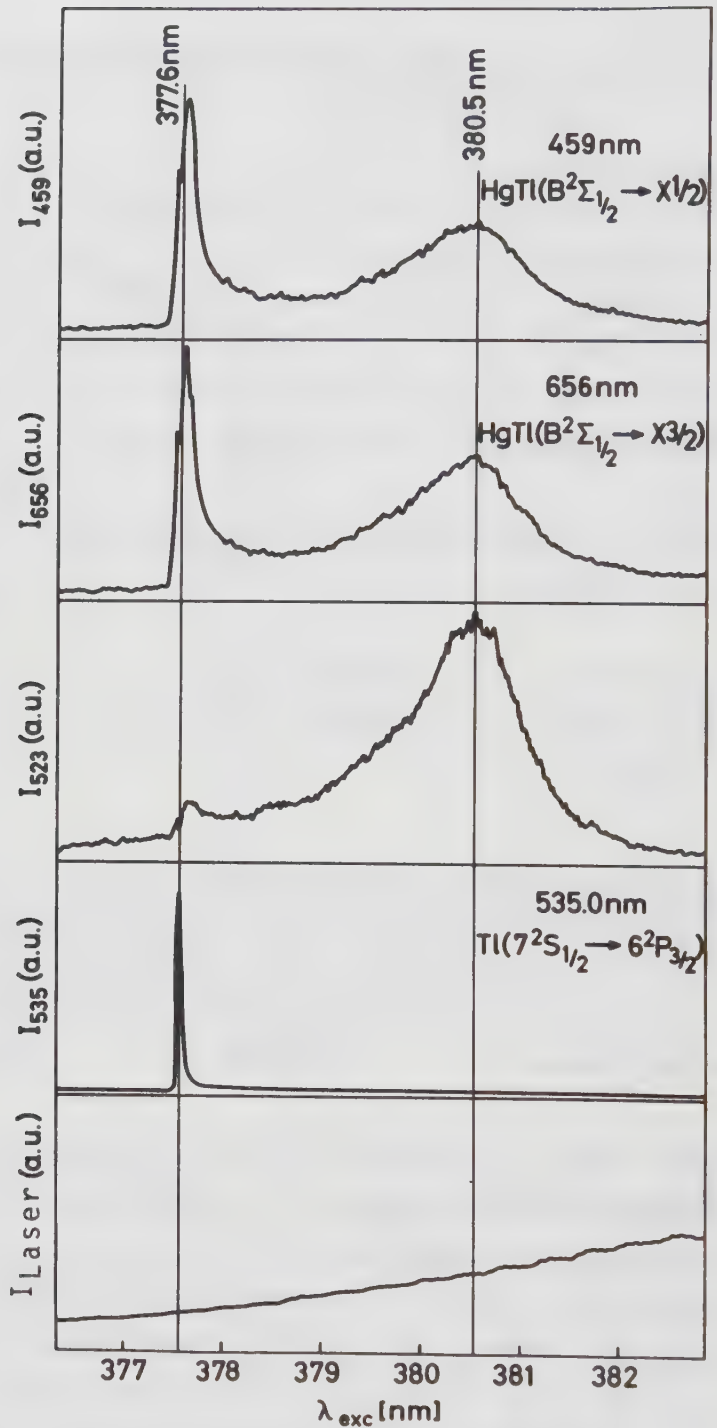


Abb. 10:

Anregungsspektren bei Absorption in der Nähe des atomaren Übergangs $6^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$ in Tl.

Die Intensitäten der Fluoreszenz bei 459, 656 und 523 nm in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge dienen als Maß für die Besetzung der Zustände, von denen die jeweilige Fluoreszenz ausgeht. Das Anregungsspektrum der Tl-Linie bei 535 nm wird zur Wellenlängenzuordnung benutzt; die Abhängigkeit der Ausgangsleistung des Lasers von seiner Wellenlänge (unterer Rand von Abb. 10) zeigt, daß die Struktur in den ersten drei Spektren nicht durch den Laser bedingt ist.

Der Einschnitt der Fluoreszenz bei der atomaren Wellenlänge entsteht, weil Thallium bei dem vorliegenden Dampfdruck für die Resonanzlinie optisch dicht ist und der Laser deswegen nur wenige mm in die Zelle eindringt.

Das Anregungsspektrum des 523 nm-Bandes zeigt deutlich, daß diese Fluoreszenz einen anderen Ursprung hat, da sie fast nur bei molekularer Anregung auftritt. Die Form des molekularen Absorptionsbandes ist ungefähr gleich der des 459- und des 656 nm-Bandes, was die Vermutung nahelegt, daß zunächst HgTl in hohe Schwingungsniveaus des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustandes angeregt wird, von denen aus Übergänge in den Ursprungszustand des 523 nm-Bandes möglich sind. Das Minimum dieses Zustandes (gestrichelte Potentialkurve in Abb. 9) liegt etwa in gleicher Höhe wie diese Schwingungsniveaus.

Die Erklärung, daß das 523 nm-Kontinuum bei atomarer Anregung kaum auftritt, liegt möglicherweise darin, daß bei der Dreierstoßrekombination die HgTl-Moleküle vorwiegend in Schwingungs-Rotationsniveaus gebildet werden, die bereits tiefer liegen als das Minimum des Zustandes, der für die 523 nm-Fluoreszenz verantwortlich ist. Dies wäre möglich, da der dritte Partner im Stoß Energie aufnimmt. Eine nähere Untersuchung dieses Phänomens wurde nicht durchgeführt, da dieser Zustand keine nennenswerte Rolle bei der Bildung von HgTl spielt. Aus dem zeitintegrierten Spektrum (Abb. 8, S. 14) geht hervor, daß nur ein kleiner Teil der gesamten Besetzung durch die 523 nm-Fluoreszenz verlorengeht.

2. 5. 2 Molekulare Anregung im blauen Band bei 459 nm

Bei diesem Experiment wird versucht, HgTl direkt in niedrige Schwingungsniveaus des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustandes anzuregen.

Farbstoff: Coumarin 47 (Fa. Lambda Physik, LC 4700)

700 μJ bei 459 nm

Hg-Dichte: $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Tl-Dichte: ca. $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$

Die atomare Fluoreszenz bei 535 nm, die durch Stoßdissoziation direkt angeregter HgTl-Moleküle entsteht, dient als Maß für die Besetzung des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustands. Es liegt zwar näher, die direkte Fluoreszenz im roten Band dafür zu nehmen, aber die Intensität der atomaren Linie war bei vorgegebener Spaltbreite des Monochromators größer, trotz kleinerer Besetzungsdichte. Dies liegt daran, daß sich die molekulare Fluoreszenz auf ein breites Band verteilt. Die Spalte des Monochromators können nicht weit genug geöffnet werden, um die gesamte molekulare Fluoreszenz aufzunehmen. Außerdem muß man bei großer Spaltbreite zusätzliches Untergrundlicht in Kauf nehmen.

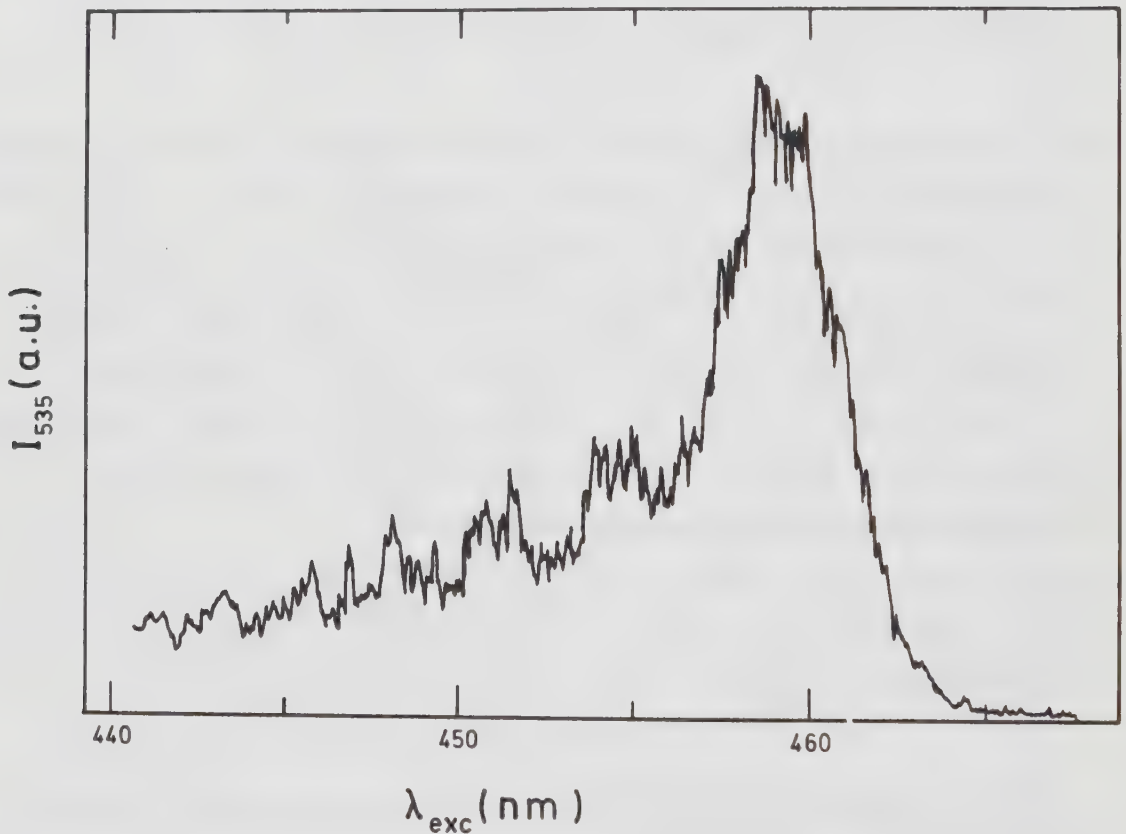


Abb. 11:

Anregungsspektrum bei Absorption von HgTl im blauen Band. Die Intensität der Tl-Linie bei 535 nm wird als Maß für die Besetzung des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustands von HgTl benutzt. Das atomare Niveau wird dabei durch Stoßdissoziation von $\text{HgTl}^*(B^2\Sigma_{1/2})$ besetzt.

In Abb. 11 sieht man, daß HgTl praktisch im gesamten Wellenlängengebiet des blauen Bandes angeregt werden kann, wobei die Form des Anregungsspektrums mit der Form des Emissionsspektrums übereinstimmt.

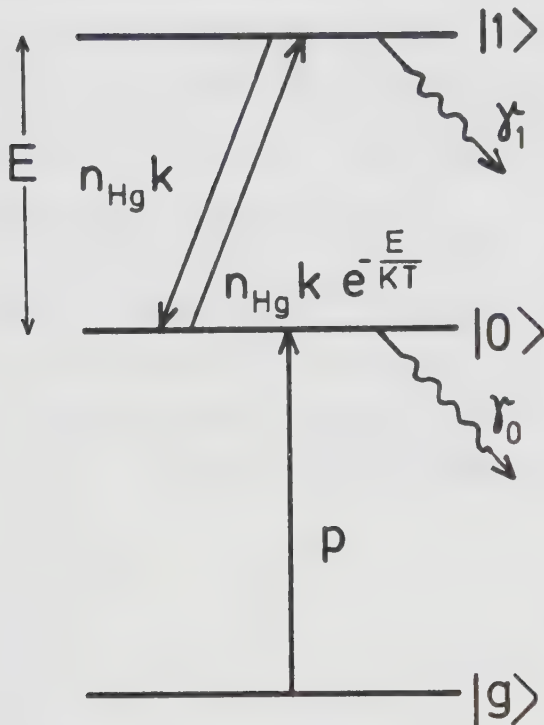
Diese Direktanregung in niedrige Schwingungsniveaus ist über einen weiten Wellenlängenbereich als Absorption vom Typ gebunden-gebunden erklärbar, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. In Anhang A wird die Grundzustandsdichte der HgTl-Moleküle abgeschätzt; man erhält bei den vorliegenden Bedingungen eine $\text{HgTl}(X\ 1/2)$ -Dichte von ca. $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Ein Teil der Anregung läßt sich auch auf Stoßpaarabsorption zurückführen, d.h. auf Absorption während des Stoßes eines Tl-Atoms mit einem Hg-Atom. Die mittlere Dichte für Stoßpaare mit dem Kernabstand, bei dem sie die jeweilige Wellenlänge absorbieren können, wird in Anhang B berechnet. Sie beträgt in diesem Experiment etwa $1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

2. 6 Potentialbestimmung

Die direkte Anregung von HgTl in das Minimum des Potentialtopfes bei 459 nm bietet die Möglichkeit, die Besetzungsverteilung im B-Zustand zu messen. Man benutzt zur Anregung einen kontinuierlichen Laser und mißt die Fluoreszenzintensität $I(\lambda)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Intensitätsverhältnisse von molekularer zu atomarer Fluoreszenz als Funktion der Temperatur liefern auf Grund der Boltzmannverteilung der Besetzung die energetische Lage der Molekülniveaus relativ zum atomaren Zustand. Diese Methode funktioniert natürlich nur, wenn zu einer bestimmten Wellenlänge auch gerade ein bestimmtes Niveau gehört (s. S. 28). Das Verfahren wird nachfolgend an einem einfachen 2-Niveau-System erläutert. Die Pfeile in der Skizze auf Seite 22 sollen Übergänge anzeigen. Die entsprechenden Übergangsraten sind dazu eingetragen, wobei die Raten definiert sind als "Wahrscheinlichkeit für einen Übergang pro Zeiteinheit".

Die Hg-Dichte ist in allen Experimenten, die in dieser Arbeit beschrieben werden, um mehrere Größenordnungen höher als die Tl-Dichte, daher dominieren die Stoßraten, die proportional zur Quecksilberdichte sind; die Raten auf Grund von Tl-Stößen können deswegen vernachlässigt werden.



$|g\rangle$: Grundzustand

$|0\rangle$: direkt angeregte, tief-liegende Schwingungs-niveaus.

$|1\rangle$: Ein höher liegender Zustand, dessen Fluoreszenz beobachtet wird.

p : Pumprate proportional zur Laserintensität.

γ_0, γ_1 : Raten auf Grund der spontanen Emission.

E : Energiedifferenz zwischen den Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$.

$n_{\text{Hg}} k$: Stoßrate $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$; k : Geschwindigkeitskonstante

$n_{\text{Hg}} k \exp(-E/KT)$: Stoßrate von $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$; K : Boltzmannkonstante

In dieser Skizze stellt $|g\rangle$ das Schwingungsniveau im Grundzustand $X\ 1/2$ dar, von dem die optische Anregung ausgeht. Nach der Anregung befinden sich die Moleküle in einem niedrigen Schwingungsniveau, repräsentiert durch $|0\rangle$, im elektronisch angeregten Zustand $B^2\Sigma_{1/2}$. Durch Stöße finden Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus im B-Zustand statt. In der obigen Skizze wird als Beispiel ein Schwingungsniveau $|1\rangle$ betrachtet, das um die Energie E höher liegt als $|0\rangle$.

Die Ratengleichungen für dieses System lauten:

$$(1) \quad \frac{dn_0}{dt} = p \cdot n_g + n_{Hg} \cdot k \cdot n_1 - \gamma_0 \cdot n_0 - n_{Hg} \cdot k \cdot \exp(-E/KT) \cdot n_0$$

$$(2) \quad \frac{dn_1}{dt} = n_{Hg} \cdot k \cdot \exp(-E/KT) \cdot n_0 - \gamma_1 \cdot n_1 - n_{Hg} \cdot k \cdot n_1$$

Die Anregung wird mit einem kontinuierlichen Laser durchgeführt, und daher sind Gleichungen (1) und (2) stationär, d.h. es gilt:

$$\frac{dn_0}{dt} = 0 = \frac{dn_1}{dt}$$

Damit erhält man aus (2):

$$(3) \quad n_1/n_0 = \frac{n_{Hg} \cdot k}{\gamma_1 + n_{Hg} \cdot k} \exp(-E/KT)$$

Und aus (1) folgt:

$$(4) \quad n_0 = \frac{p \cdot n_g + n_{Hg} \cdot k \cdot n_1}{\gamma_0 + n_{Hg} \cdot k \cdot \exp(-E/KT)}$$

Die Intensitäten sind den Besetzungsdichten proportional (Proportionalitätskonstanten c_0 , c_1), und man erhält durch Logarithmieren von (3) die Gleichung

$$(5) \quad \ln(I_1/I_0) = \ln\left(\frac{c_1}{c_0} \cdot \frac{n_{Hg} \cdot k}{\gamma_1 + n_{Hg} \cdot k}\right) - E \cdot (KT)^{-1}$$

$\ln(I_1/I_0)$ als Funktion von $(KT)^{-1}$ ist eine Gerade, deren Steigung die Energiedifferenz E der beiden Niveaus ist. Gleichung (5) ist keine exakte Geradengleichung, da die Ratenkonstante k ebenfalls temperaturabhängig ist.

$$(6) \quad k = \bar{v}_{rel} \cdot \sigma \quad \sigma : \text{Wirkungsquerschnitt} \\ \bar{v}_{rel} : \text{mittlere Relativgeschwindigkeit}$$

$$(7) \quad \bar{v}_{rel} = \sqrt{8KT/\mu\pi} \quad \mu : \text{reduzierte Masse von HgTl+Hg}$$

Eine Fehlerabschätzung zeigt für unseren Fall jedoch, daß die Abweichung der Kurve nach Gleichung (5) von einer Geraden maximal ein Prozent in der Steigung ausmacht.

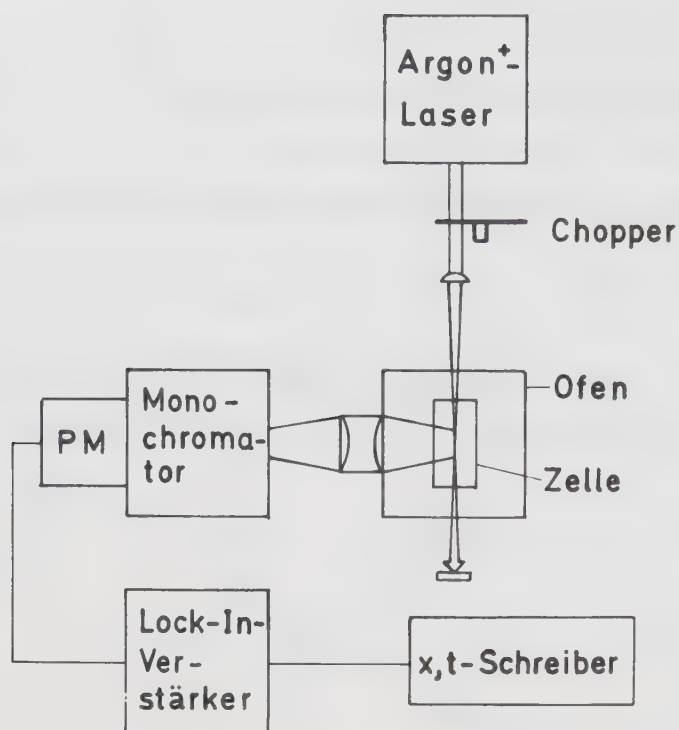


Abb. 12:

Apparatur zur Messung der Fluoreszenzintensitäten nach kontinuierlicher Anregung des molekularen Systems.

Für die Messungen wurde, wie bereits erwähnt, ein Argon⁺-Laser verwendet, dessen Intensität mit einem Chopper mit der Frequenz ω moduliert wird. Im Nachweis wird ein Lock-In-Verstärker (Fa. Ithaco, Dynatrac 393) verwendet, der nur Signale nachweist, die ebenfalls mit der Frequenz ω moduliert sind. Dadurch wird gewährleistet, daß nur Licht nachgewiesen wird, das durch Laseranregung erzeugt wird.

Zunächst wurden mit dieser Anordnung zwei Spektren aufgenommen bei Anregung mit der 457.9 nm- bzw. 454.5 nm-Linie unter folgenden experimentellen Bedingungen:

Hg-Dichte: $\sim 9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Tl-Dichte: ca. $9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

$T = 850^\circ\text{C}$

Diese Spektren (Abb. 13) zeigen, daß bei dieser Anregungsart alle molekularen Bänder von HgTl auftreten. Das 656 nm-Band entspringt dem gleichen Zustand wie das 459 nm-Band und wurde deshalb weggelassen. Die atomaren Tl-Linien sind auf Stoßdissoziation zurückzuführen, da nur tiefliegende Schwingungsniveaus direkt angeregt werden.

Int.

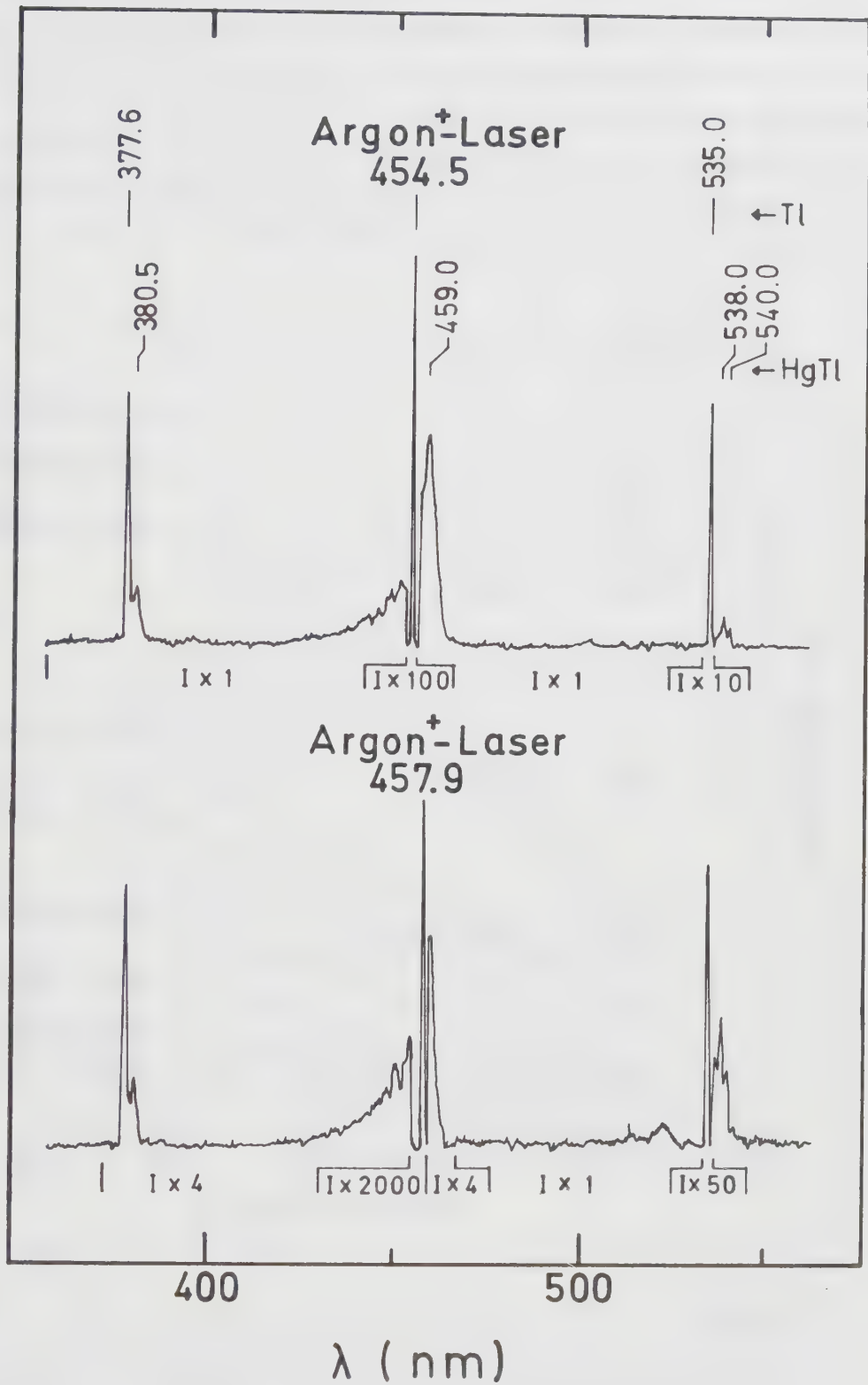


Abb. 13:

Fluoreszenzspektren nach direkter Anregung des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustands von HgTl mit zwei verschiedenen Linien eines Argon⁺-Lasers.

Für die Messungen der Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur wurden die gleichen Dichten, wie auf Seite 24 angegeben, gewählt. Die Temperatur im Beobachtungsraum wurde zwischen 700 und 950°C variiert. Die Intensitätsverhältnisse werden gemäß Gl.(5) logarithmisch gegen $(KT)^{-1}$ aufgetragen. Aus den Steigungen werden die Energiedifferenz der beiden Zustände bestimmt. In der Abb. 14 sind

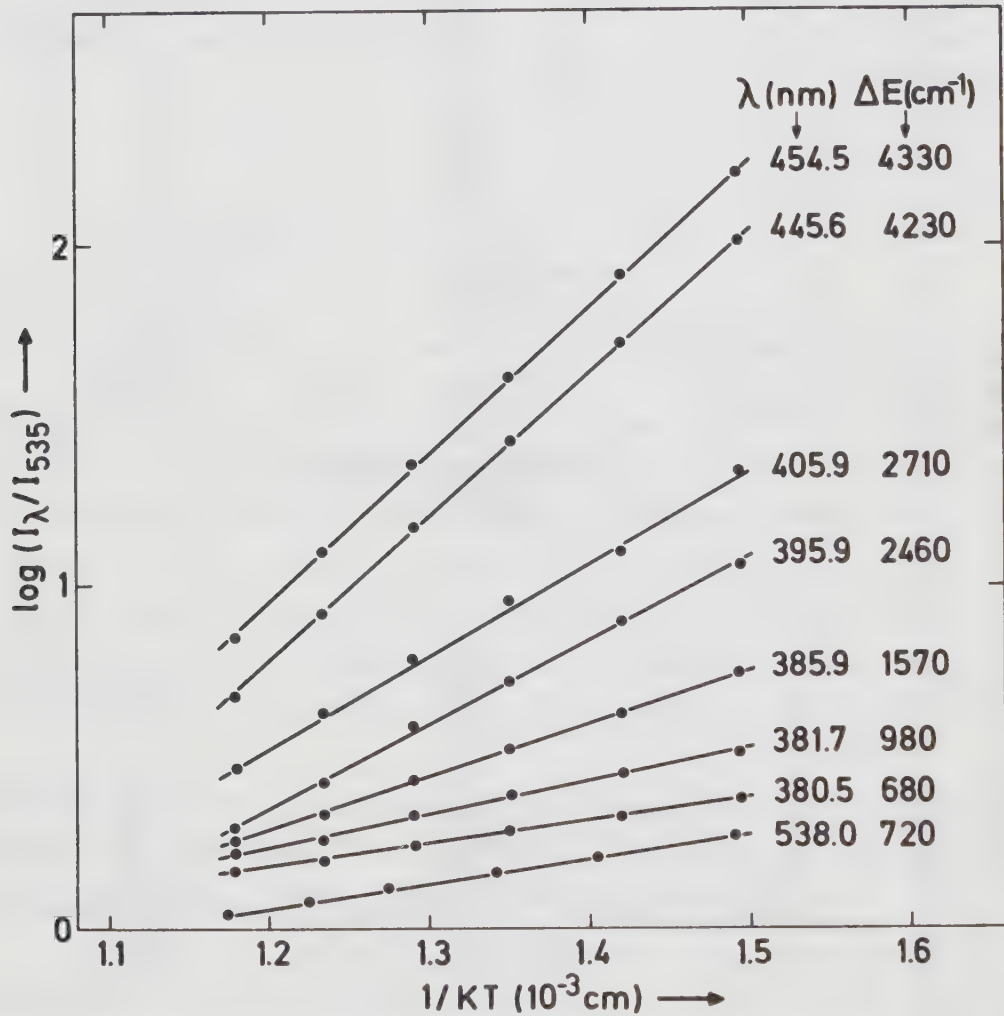


Abb. 14:

Wegen der Boltzmannverteilung der Besetzung ergeben die Intensitätsverhältnisse I_λ / I_{535} Geraden, wenn man sie logarithmisch gegen $1/KT$ aufträgt. Die Steigung einer solchen Geraden ergibt den Energieabstand zwischen den Zuständen, deren Intensitätsverhältnisse aufgetragen sind. Die Intensitäten I_λ sind auf die Intensität der atomaren Linie bei 535 nm bezogen.

diese Messungen für einige Wellenlängen im blauen Band dargestellt, wobei die Anregung mit der 457.9 nm-Linie erfolgte. Die Intensitäten der verschiedenen Wellenlängen sind auf die Intensität der atomaren Linie bezogen, um die Energieabstände vom atomaren Zustand $7^2S_{1/2}$, dessen energetische Lage bekannt ist, zu erhalten. Die Abb. 15 zeigt die

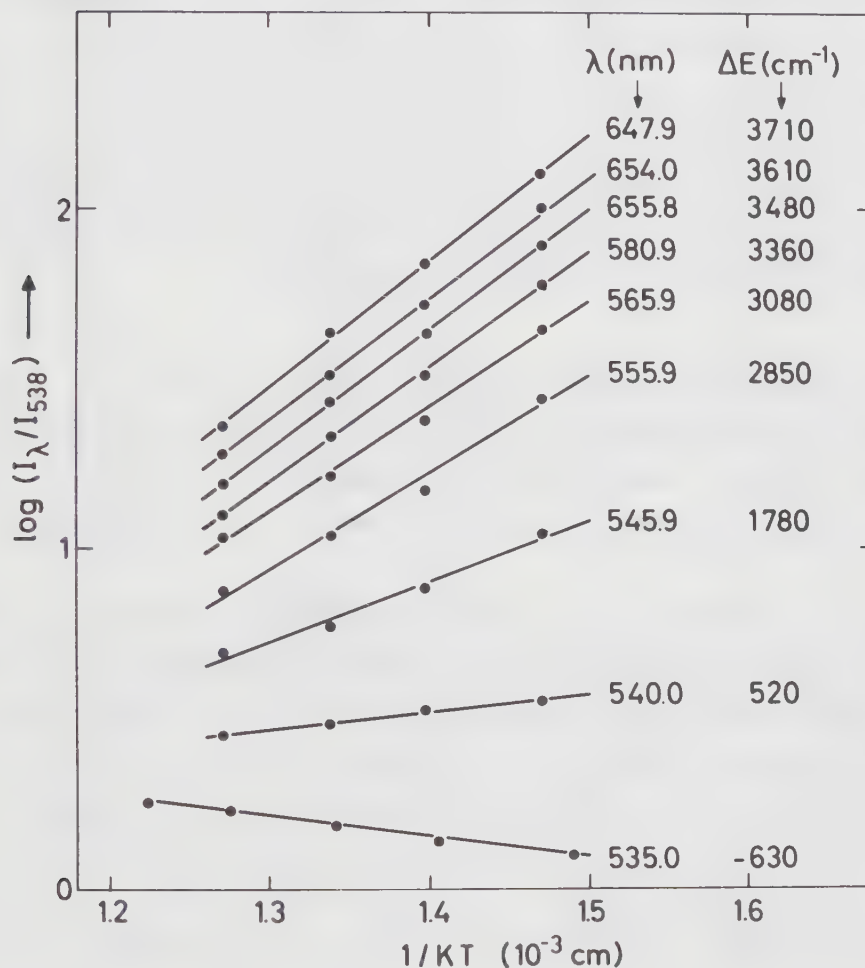


Abb. 15:

Wegen der Boltzmannverteilung der Besetzung ergeben die Intensitätsverhältnisse I_λ / I_{538} Geraden, wenn man sie logarithmisch gegen $1/KT$ aufträgt. Die Steigung einer solchen Geraden ergibt den Energieabstand zwischen den Zuständen, deren Intensitätsverhältnisse aufgetragen sind. Die Intensitäten I_λ sind auf die Intensität der 538 nm-Fluoreszenz bezogen, deren Ausgangszustand in seiner energetischen Lage zum atomaren Niveau $7^2S_{1/2}$ aus Abb. 14 bekannt ist.

Ergebnisse im roten Band, wobei hier jedoch die Intensitäten auf die Intensität der 538 nm-Fluoreszenz bezogen sind, deren Ursprungsniveau in seiner energetischen Lage relativ zum atomaren Zustand nach Abb. 14 bekannt ist. Im roten Band konnten die Messungen bei hohen Temperaturen nicht ausgeführt werden, da oberhalb 920°C das Ofenlicht den Photomultiplier sättigte.

Bei der Auswertung der Messungen muß natürlich gewährleistet sein, daß die Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge nur von einem Schwingungszustand herrührt. Dies ist nicht von vornherein für alle Wellenlängen der molekularen Fluoreszenz gegeben, es bedarf also einer sorgfältigen Analyse, welche Fluoreszenz gleicher Wellenlänge von verschiedenen Zuständen ausgestrahlt wird.

Diese Analyse wird an Hand von Abb. 16 erläutert, in der eine Potentialkonstruktion mit den Ergebnissen aus Abb. 14 und 15 gezeigt ist. Der Kernabstand wurde von /11/ für die Konstruktion der oberen Potentialkurve B übernommen.

Betrachten wir zunächst nur die Übergänge von $B^2\Sigma_{1/2}$ nach $X_{1/2}$. Die energetische Lage der Ausgangsniveaus der Fluoreszenzintensitäten $I(\lambda)$ relativ zum $7^2S_{1/2}$ -Zustand sind aus den Messungen bekannt und die äußeren "klassischen" Umkehrpunkte sind durch volle Punkte markiert. Die zugehörigen Punkte auf der unteren Potentialkurve ($X_{1/2}$) erhält man, indem man die Energie des Photons $E(\lambda)$ von der potentiellen Energie des Ausgangszustandes abzieht.

Die Zuordnung der Wellenlängen im Gebiet zwischen 380.5 und 405.9 nm zu Niveaus in der oberen Potentialkurve ist eindeutig, da die Fluoreszenz von den inneren Umkehrpunkten überall im Potentialtopf langwelliger als 405.9 nm ist. Dies kann als gesichert angesehen werden, denn die vorhandene Bandkante an der langwelligen Seite des Kontinuums kann nur durch einen flacheren Verlauf der unteren Kurve erklärt werden, da hierbei die größte Annäherung der beiden Kurven im Bereich des Minimums des oberen Zustandes vor-

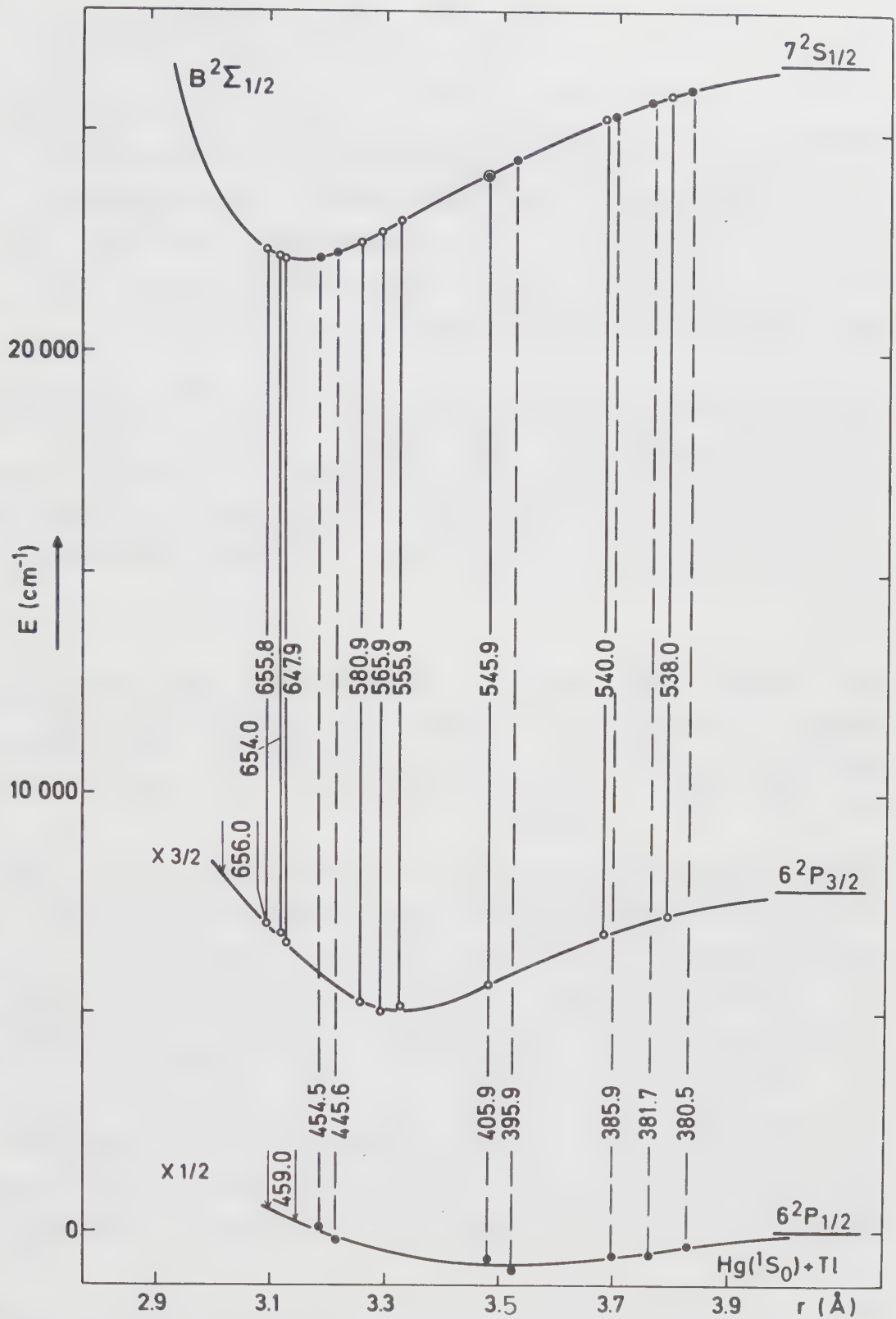


Abb. 16: Eine Potentialkonstruktion der Zustände $B^2\Sigma_{1/2}$, $X\ 1/2$ und $X\ 3/2$ von HgTl wurde mit den Daten der Intensitätsmessungen aus den Abb. 14 und 15 durchgeführt. Der Kernabstand wurde zur Konstruktion des B-Zustands aus [11] übernommen; die relative Lage der Zustände $X\ 1/2$ und $X\ 3/2$ und die Topftiefen aller gezeigten elektronischen Zustände ergeben sich aus den Daten der Intensitätsmessungen.

liegt. Der Verlauf der unteren Kurve in diesem Bereich ist deshalb durch die Energie der Photonen aus der Fluoreszenz in der langwelligen Kante festgelegt. Fluoreszenz von inneren Umkehrpunkten mit Wellenlängen, die kürzer als 405.9 nm sind, könnte also nur auftreten, wenn die $X\ 1/2$ -Potentialkurve zu kleineren Kernabständen nochmal nach unten abknicken würde, was völlig irregulär wäre.

Bei Wellenlängen zwischen 405.9 und 445.6 nm ist eine eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich, da jeweils zwei Niveaus existieren, die bei der gleichen Wellenlänge emittieren, und zwar von dem äußeren Umkehrpunkt des einen und vom inneren Umkehrpunkt eines höher gelegenen Zustandes aus.

Mit gleicher bzw. ähnlicher Argumentation wurden die restlichen Wellenlängen auf Eindeutigkeit untersucht, und in den Abb. 14, 15 und 16 sind nur die Ergebnisse dargestellt, bei denen diese Eindeutigkeit gewährleistet schien.

Aus der Potentialkonstruktion sieht man, daß ein Teil der Fluoreszenz beider elektronischer Übergänge vom Typ gebunden-gebunden, ein weiterer Teil vom Typ gebunden-frei ist. Excimer-Übergänge im Sinne der Definition sind dabei nur die gebunden-freie Übergänge. Diese gehen in unserem Fall von den inneren Umkehrpunkten der Schwingungsniveaus in das gleiche Wellenlängengebiet wie die gebunden-gebundenen Übergänge, da die untere Potentialkurve flacher verläuft als die obere. Ein deutliches Übergewicht des Excimer-Anteils ist nur in der Nähe der roten Kanten zu erwarten.

Aus Abb. 16 erhält man als quantitatives Ergebnis die Dissoziationsenergien der beteiligten elektronischen Zustände:

$$B^2\Sigma\ 1/2 : \quad 4400\ \text{cm}^{-1} \pm 200\ \text{cm}^{-1} \quad (0.55\ \text{eV} \pm 0.025\ \text{eV})$$

$$X\ 3/2 : \quad 2750\ \text{cm}^{-1} \pm 200\ \text{cm}^{-1} \quad (0.34\ \text{eV} \pm 0.025\ \text{eV})$$

$$X\ 1/2 : \quad 800\ \text{cm}^{-1} \pm 200\ \text{cm}^{-1} \quad (0.1\ \text{eV} \pm 0.025\ \text{eV})$$

2. / Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren

Erste Informationen über das Zeitverhalten des Systems erhält man durch die Aufnahme zeitaufgelöster Spektren. Dazu wird die Apparatur benutzt, wie sie in 2. 3 beschrieben ist. Der Sampled-Integrator wird als Boxcar-Einschub verwendet, so daß die Zeitauflösung durch die Fensterbreite von 350 ps und die Anstiegszeit des Photomultipliers bestimmt wird. Das Zeitfenster wird immer zu einem festen Zeitpunkt t nach dem Laserpuls geöffnet, während die Wellenlänge mit dem Monochromator durchgestimmt wird. Man erhält so das Fluoreszenzspektrum zur Zeit t . Dann wird zur Zeit $t+\Delta t$ das Spektrum durchgefahren usw.

Experimentelle Bedingungen:

Hg-Dichte : $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Tl-Dichte : ca. $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

$T = 820^\circ\text{C}$

HgTl wurde bei 380.5 nm molekular angeregt.

Das Nachweissystem bestand aus einem 60 cm-Monochromator (siehe Seite 9) mit einem holographischen Gitter mit 1200 Linien pro mm, das im Wellenlängengebiet von 190 bis 700 nm eingesetzt werden kann (Fa. Jobin Yvon, 92 HM 210), und einem PM mit rotempfindlicher GaAs-Kathode (Fa. RCA, C31034).

Die Spektren in Abb. 17 enthalten also die Zeit als Parameter, wobei die Festlegung der Zeitskala willkürlich so erfolgte, daß der anregende Laserpuls sein Maximum bei 3 ns erreicht.

Im Spektrum bei 0 ns, also in der ansteigenden Flanke des Laserpulses erscheinen die Bänder bei 538, 540, und 523 nm bereits stark und erreichen ihr Maximum zwischen 3 und 8 ns, denn die Intensitäten dieser Bänder sind in den Spektren bei 3 und 8 ns fast gleich und nach 18 ns bereits sehr klein.

Intensity I (a.u.)

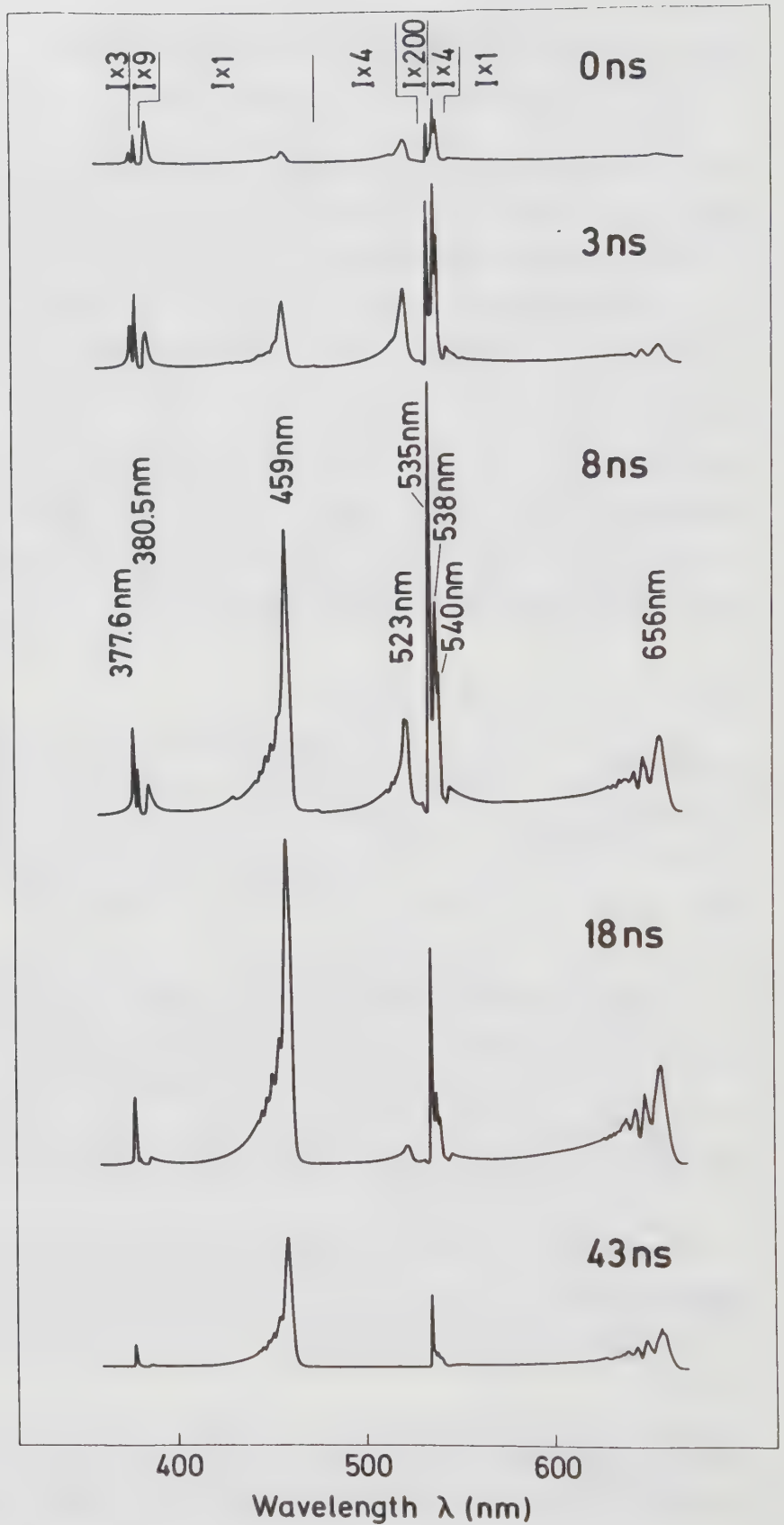


Abb. 17:

Zeitaufgelöste
Fluoreszenz-
spektren.

Die Fluoreszenzintensität wird jeweils zu einer festen Zeit t , bezogen auf den Laserpuls, in Abhängigkeit von der Fluoreszenzwellenlänge gemessen. Die Breite des Zeitfensters beträgt 350 ps. Die Zeiten t sind am rechten Bildrand angegeben.

Die atomaren Tl-Linien bei 535 und 377.6 nm haben ihr Maximum nach ca. 8 ns, die molekularen Kontinua bei 459 und 656 nm folgen erst nach ca. 18 ns.

Dieses zeitliche Verhalten bestätigt die Annahme, daß die Satellitenbänder bei 538 und 540 nm aus direkt angeregten hochliegenden Schwingungsniveaus des B-Zustandes herrühren, denn diese Fluoreszenz erreicht ihr Maximum fast gleichzeitig mit dem Laserpuls. Das Ursprungsniveau der 523 nm-Strahlung wird wahrscheinlich durch Kopplung an diese Schwingungszustände besetzt, wie auf Seite 18 bereits angedeutet wurde; deshalb wird seine Besetzung gleichzeitig mit der Besetzung dieser Schwingungsniveaus maximal.

Der $7^2S_{1/2}$ -Zustand wird durch zwei Prozesse besetzt. Zum einen kann ein Tl-Atom während eines Stoßes mit einem Hg-Atom das 380.5 nm-Licht in der langwelligen Flanke des atomaren Übergangs absorbieren (Abb. 3), zum anderen wird das atomare Niveau durch Stoßdissoziation von $HgTl^*$ besetzt, deshalb erreicht die Besetzung ihr Maximum erst nach 8 ns.

Die tiefliegenden Schwingungsniveaus, von denen die Fluoreszenzbänder bei 459 und 656 nm ausgehen, werden einerseits durch Relaxation direkt angeregter $HgTl^*$ -Moleküle besetzt; andererseits werden sie durch Rekombination von Tl^* zu $HgTl^*$ mit anschließender Relaxation gefüllt. Daher erreichen diese Zustände ihre maximalen Besetzungszahlen erst nach ungefähr 18 ns.

Die Relaxation innerhalb des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustandes scheint sehr effektiv zu sein, d. h. mit wenigen Stößen sind bereits tiefliegende Schwingungsniveaus erreicht, denn es ist keine Verschiebung des Intensitätsmaximums der molekularen Fluoreszenz in der Wellenlänge bei frühen Zeiten beobachtbar. Diese Verschiebung würde sich bei langsamer Relaxation dadurch zeigen, daß die molekulare Strahlung zu frühen Zeiten in der langwelligen Seite der atomaren Linie auftauchen und zu späteren Zeiten nach längeren Wellenlängen wandern würde, wie es dem Reaktionsweg im oberen Zustand entspräche.

2. 8 Anregung des Tl $6^2D_{3/2}$ -Zustandes

Bei dieser Anregung soll geprüft werden, ob der $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand auch durch Stoßübertrag aus höherliegenden Tl* bzw. HgTl*-Zuständen besetzt wird. Der direkte optische Übergang $6^2D_{3/2} - 7^2S_{1/2}$ ist verboten; deshalb kann der $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand nur durch Stöße oder durch strahlende Übergänge im molekularen System besetzt werden.

Dieses Experiment wurde mit der Apparatur aus Abschn. 2. 3 durchgeführt, wobei die Anregungswellenlänge von 276.8 nm, die dem Übergang $6^2P_{1/2} - 6^2D_{3/2}$ entspricht, durch Frequenzverdopplung des Farbstofflasers bei 553.6 nm mit einem KDP-Kristall (62° Schnitt) außerhalb des Resonators erzeugt wurde.

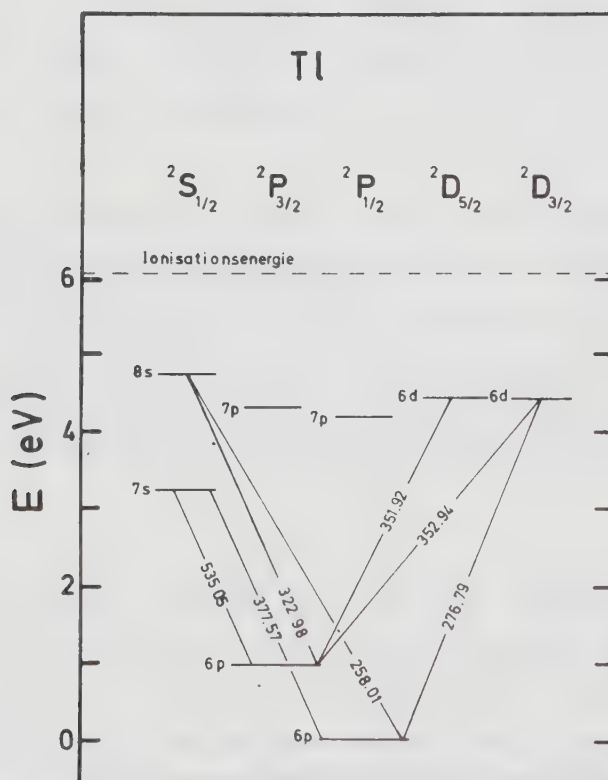


Abb. 18:

Termschema von Tl.

Als Farbstoff wurde Coumarin 153 (Fa. Lambda Physik, LC5400) verwendet, mit dem Pulsenergien von ca. 130 μ J bei der oben genannten Wellenlänge erzielt werden konnten.

Die Energie des verdoppelten Lasers betrug ca. 11 μJ , was einer Konversion von 8.5% entspricht.

Hg-Dichte : $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Tl-Dichte : $\text{ca. } 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $T = 830^\circ\text{C}$

Da die Fluoreszenzintensität in diesem Experiment geringer ist als in den vorhergegangenen, wird ein Photomultiplier mit höherer Verstärkung eingesetzt (Fa. EMI, 9816), der jedoch im roten Spektralbereich nicht mehr empfindlich ist.

2. 8. 1 Zeitintegriertes Spektrum

Die atomaren Linien in diesem Spektrum gehören zu folgenden Übergängen in Tl:

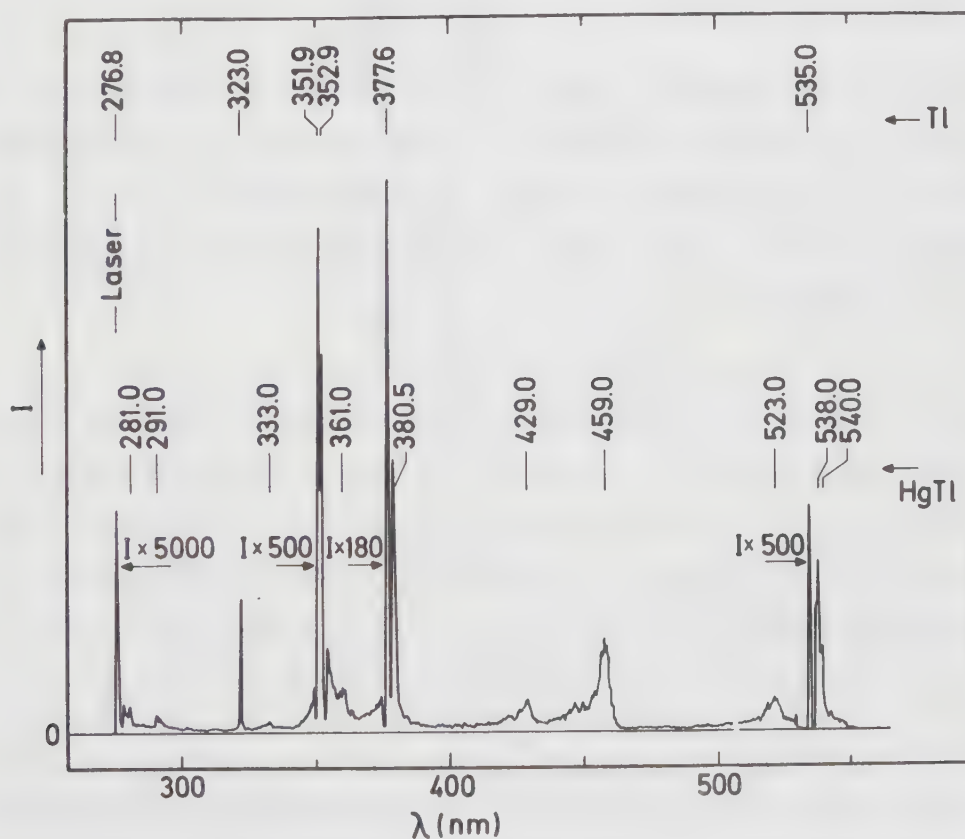


Abb. 19: Zeitintegriertes Fluoreszenzspektrum nach Anregung des Tl $6^2D_{3/2}$ -Zustands.

323.0 nm	:	$8^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$
351.9 nm	:	$6^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$
352.9 nm	:	$6^2D_{3/2} - 6^2P_{3/2}$
377.6 nm	:	$7^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$
535.0 nm	:	$7^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$

Das Auftauchen von starken Linien aus nicht direkt besetzten Zuständen zeigt bereits, daß Stoßübergänge eine große Rolle spielen.

Als molekulare Bänder werden die bereits bekannten Kontinua bei 523 und 459 nm beobachtet, wobei die hohe Gesamtintensität bei 459 nm auf eine effiziente Besetzung des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustands hindeutet. Neu dagegen sind die Kontinua bei 429, 361, 333 und 291 nm.

Die Satelliten bei 538, 540 und 380.5 nm in der Flanke der jeweils zugehörigen atomaren Linie, deren Zustandekommen in Abschn. 2. 4 erläutert wurde, tauchen ebenfalls auf. Ein solcher Satellit wird auch in der Flanke der Anregungslinie bei 281 nm beobachtet.

Aus der bekannten Energiedifferenz der Bänder 459 und 656 nm, die ja durch Übergänge aus dem gleichen elektronischen Zustand $B^2\Sigma_{1/2}$ in die aufgespaltenen Grundzustände $X_{1/2}$ und $X_{3/2}$ zustande kommt, kann man errechnen, daß die Kontinua bei 429 und 333 nm einen gemeinsamen oberen elektronischen Zustand besitzen, denn sie haben fast dieselbe Energiedifferenz wie die Bänder bei 459 und 656 nm. Das Gleiche gilt für die Bänder bei 361 und 291 nm. Nimmt man nun an, daß diese Übergänge ungefähr im gleichen Kernabstandsbereich stattfinden wie die bekannten Übergänge bei 459 und 656 nm, so kann man die energetische Lage der Ausgangszustände für diese Bänder ausrechnen. Die Ähnlichkeit der Form der Fluoreszenzbänder läßt die Voraussetzung als gerechtfertigt erscheinen.

In der Abb. 20 sind diese Ausgangszustände durch die gestrichelten Potentialkurven angedeutet, wobei diese

Zustände in aufsteigender energetischer Reihenfolge mit den Buchstaben C, D und E benannt wurden.

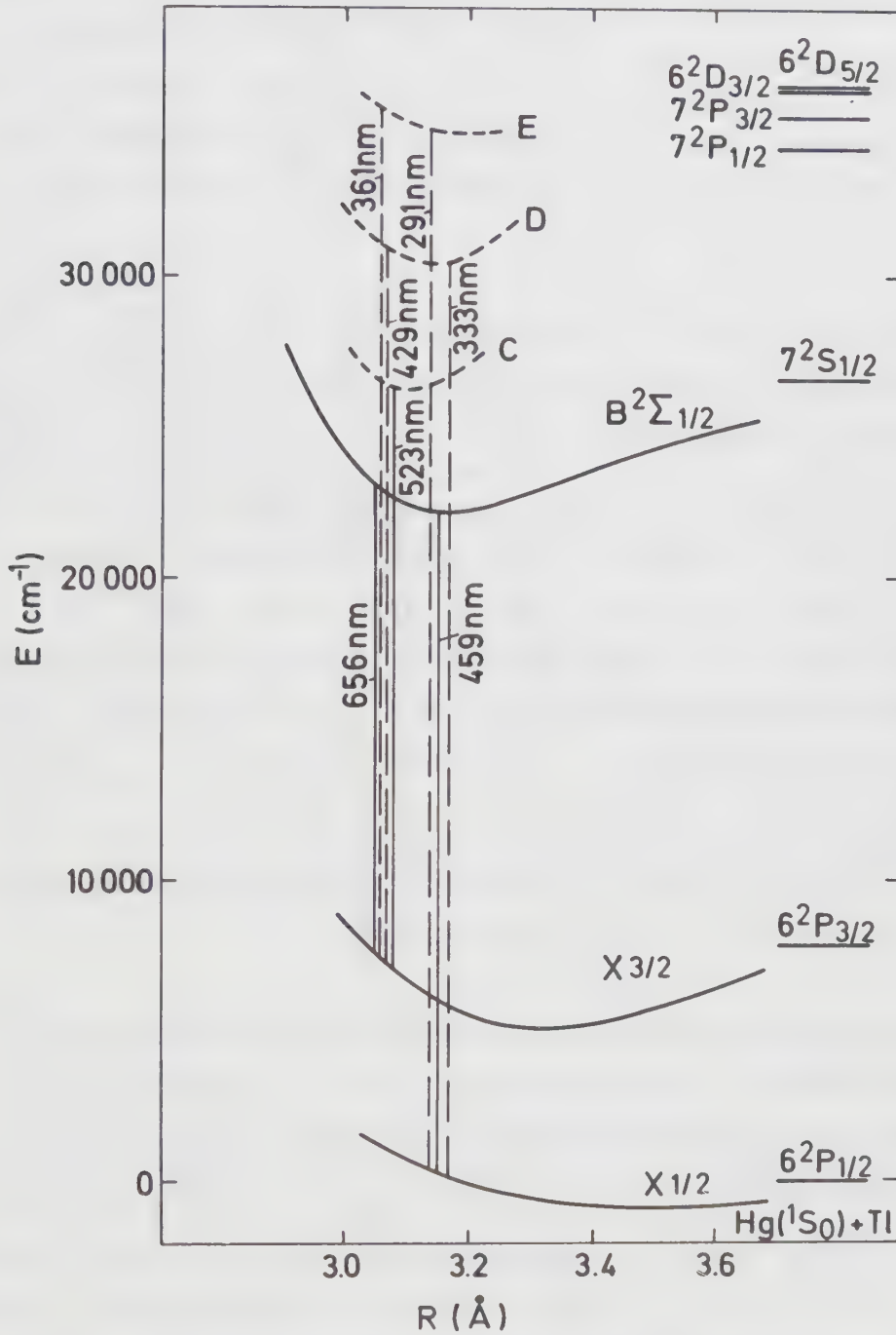


Abb. 20: Potentiale von HgTl.

Die Ausgangszustände der molekularen Fluoreszenzbänder bei 291, 361, 333 und 429 nm, die nach Anregung des $6^2D_{3/2}$ -Zustands auftraten, sind durch die gestrichelten Kurven D und E angedeutet. Die Fluoreszenz aus den übrigen Zuständen wurde bereits bei der Anregung des $7^2S_{1/2}$ -Zustands beobachtet.

2. 8. 2 Zeitaufgelöste Spektren

Die Aufnahmetechnik für diese Spektren wurde bereits unter Abschn. 2. 7 auf Seite 31 erläutert. Der einzige Unterschied ist, daß bei den folgenden Messungen der $6^2D_{3/2}$ -Zustand angeregt wird. Die experimentellen Bedingungen sind die gleichen wie bei der Aufnahme des zeitintegrierten Spektrums.

Die Spektren in Abb. 21 bestätigen durch das Zeitverhalten der Bänder die Zuordnung zu elektronischen Zuständen in der angegebenen energetischen Reihenfolge. Zustände, die tiefer liegen, müssen erst durch Rekombination bzw. Relaxation besetzt werden. Deswegen wird die Fluoreszenz aus diesen Zuständen später erscheinen. Die Fluoreszenz bei 291 und 361 nm aus dem Zustand E, der zu dem direkt angeregten $6^2D_{3/2}$ -Zustand in Tl den geringsten Energieabstand besitzt, erreicht ihr Maximum nach 5 ns, die Fluoreszenz bei 429 und 333 nm aus dem Zustand D nach 5 bis 10 ns, das 523 nm-Band aus dem C-Zustand nach ca. 10 ns, und das 459 nm Band aus dem B-Zustand nach 25 ns. Die atomaren Linien zeigen in ihrem Verhalten, was die zeitliche Reihenfolge und energetische Lage betrifft, das gleiche Bild.

Ein wesentliches Ergebnis dieser zeitaufgelösten Spektren ist, daß nach 25 ns praktisch nur noch Fluoreszenz der Übergänge B - X auftritt, die zudem sehr hohe Intensität zeigt. Dies beweist, daß ein großer Teil der ursprünglichen Besetzung der höheren Zustände in den B-Zustand übergeht. Diese Tatsache ist von besonderer Bedeutung für eine Gasentladung in Hg und Tl, in der zunächst Ionen gebildet werden, die durch Rekombination mit Elektronen zu Atomen in hohen Rydbergzuständen führen. Diese Atome rekombinieren ihrerseits zu Molekülen, oder gehen durch Kaskadenübergänge in tiefere Zustände über. Offenbar können solche Prozesse zu einer effizienten Besetzung des B-Zustandes führen.

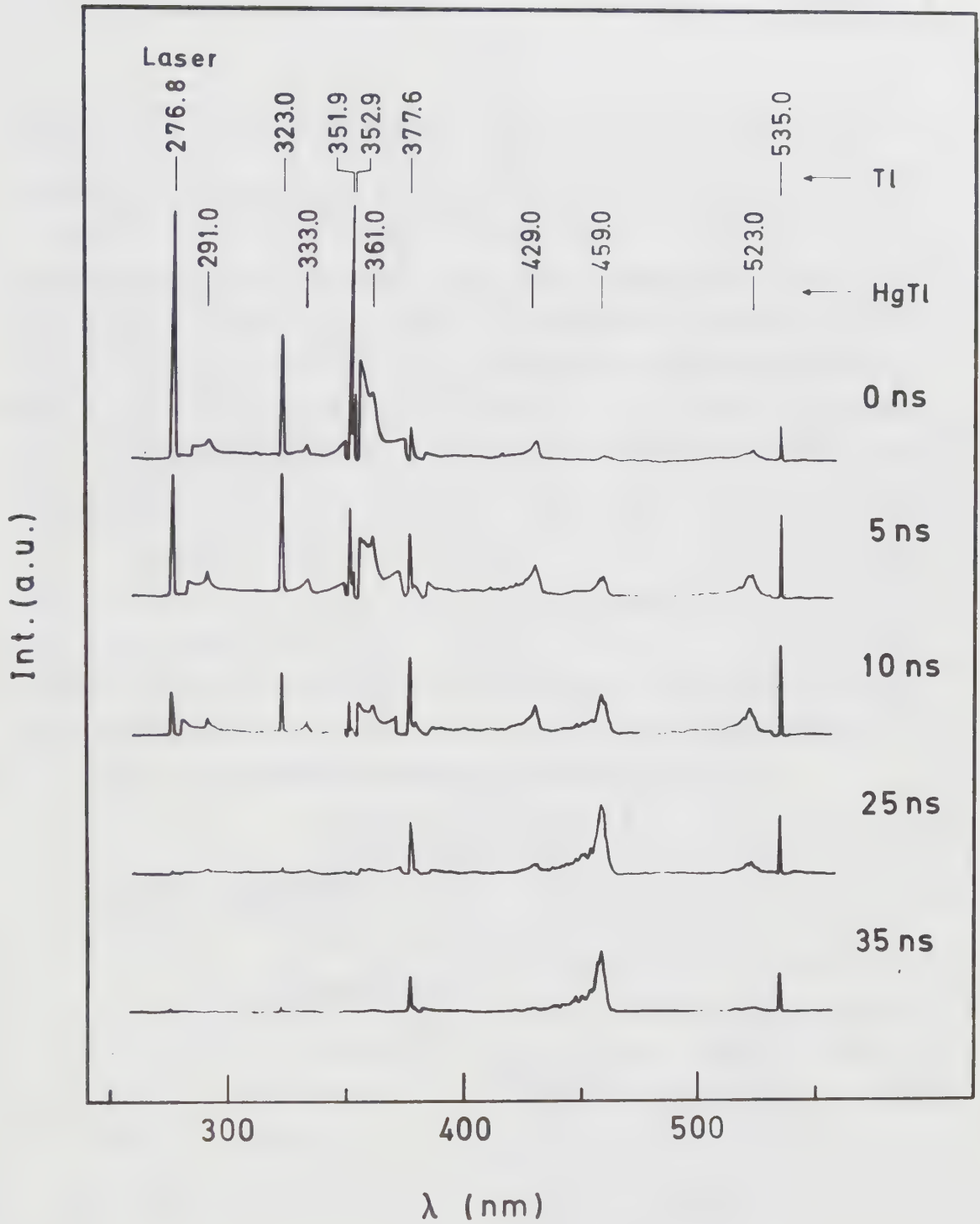


Abb. 21: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren nach Anregung des Tl $6^2D_{3/2}$ -Zustands.

Die Fluoreszenzintensität wird zu einem festen Zeitpunkt t nach dem Laserpuls in Abhängigkeit von der Fluoreszenzwellenlänge gemessen. Die Breite des Zeitfensters beträgt 350 ps. Für jedes Spektrum wurde die Zeit t neu gewählt. Die Zeiten sind am rechten Bildrand angegeben.

3 Kinetik

Der Begriff der Kinetik läßt sich sehr anschaulich mit der Abb. 22 (aus /18/) erläutern. Diese Skizze zeigt den Verlauf der Reaktion zur Bildung von Edelgasexcimeren, wobei diese Reaktion in einer Gasentladung, oder nach Anregung mit einem Elektronenstrahl, mit atomaren Ionen beginnt. Entlang der Reaktionskoordinate finden verschiedene Prozesse, wie Rekombination von Atomen zu Molekülen, Relaxation von angeregten Molekülen, Prädissociation, Stoßdissoziation usw. statt, bevor die Edelgasexcimere im strahlenden Zustand angelangt sind. Die Gesamtheit dieser Prozesse, wie sie in der Abbildung unten dargestellt sind, werden unter dem Begriff "Kinetik des Systems" zusammengefaßt.

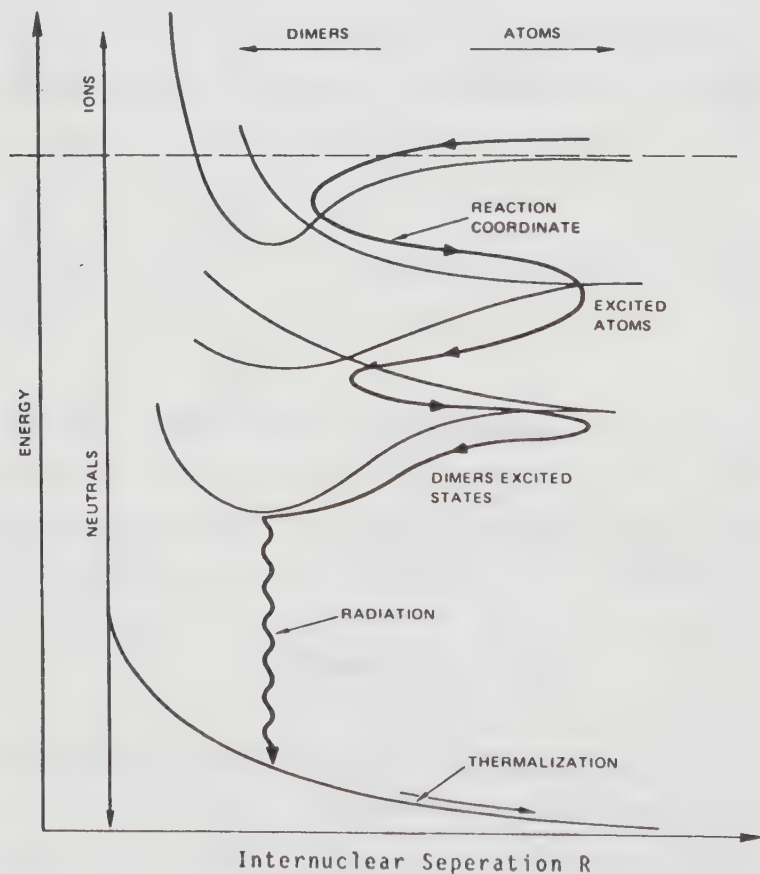
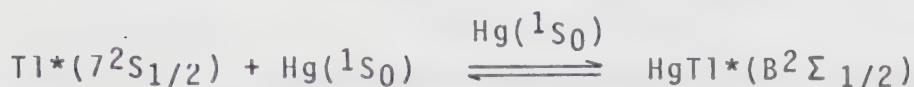


Abb. 22: Schematische Darstellung des Reaktionswegs von Edelgasionen zu Edelgasdimeren (-excimeren).
Aus /18/ entnommen.

3. 1 Rekombination angeregter Tl-Atome mit Hg zu HgTl*

Es soll die Geschwindigkeit der Reaktion



untersucht werden. Für diese Molekülbildung ist ein dritter Stoßpartner nötig, um Energie- und Impulserhaltungssatz gleichzeitig zu erfüllen. Im allgemeinen fügt man Edelgase als Puffergase für den obengenannten Zweck zu, was aber in dem vorliegenden Experiment nicht nötig ist, da die Hg-Dichte immer hoch genug ist, um diese Funktion zu erfüllen (p_{Hg} : 100 mbar - 1 atm).

Die Geschwindigkeit der Dreierstoßrekombination kann nun über den Zerfall des $7^2\text{S}_{1/2}$ -Zustands bestimmt werden. Man besetzt diesen Zustand mit einem kurzen Laserpuls und mißt seine Lebensdauer an Hand der exponentiell abklingenden Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Hg-Dichte.

Dabei sind:

P : Pumprate

n_0 : Besetzungsdichte des $7^2\text{S}_{1/2}$ -Zustands ($|0\rangle$)

n_1 : Besetzungsdichte des fiktiven Zustands $|1\rangle$, in dem alle Schwingungsniveaus zusammengefaßt sind, in denen HgTl* gebildet wird.

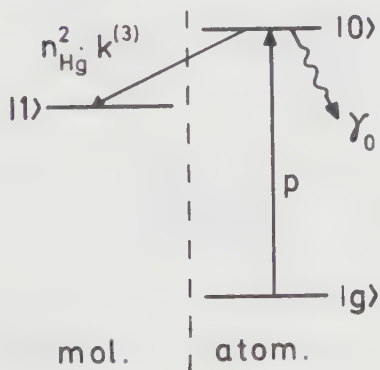
n_g : Besetzungsdichte des Tl $6^2\text{P}_{1/2}$ -Zustands

n_{Hg} : Hg-Dichte

$k^{(3)}$: Ratenkonstante der Rekombination

$n_{\text{Hg}}^2 \cdot k^{(3)}$: Rekombinationsrate; diese Rate ist proportional zum Quadrat der Hg-Dichte, da ein Tl*-Atom bei der Bildung von HgTl* gleichzeitig mit 2 Hg-Atomen zusammenstoßen muß

γ_0 : Verlustrate des $7^2\text{S}_{1/2}$ -Zustandes durch spontane Emission



Die Ratengleichung für den $7^2S_{1/2}$ -Zustand lautet in diesem Fall:

$$(1) \quad \dot{n}_0 = p \cdot n_g - \gamma_0 \cdot n_0 - k^{(3)} \cdot n_{\text{Hg}}^2 \cdot n_0$$

mit n_g : Besetzungsdichte des Tl-Grundzustands

In dieser Gleichung wird die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion durch Stöße, die bereits gebildete HgTl^* -Moleküle wieder dissoziieren, vernachlässigt. Man kann nämlich davon ausgehen, daß bei dem Stoß eines HgTl^* -Moleküls die Wahrscheinlichkeit für Relaxation größer ist als die Wahrscheinlichkeit für Dissoziation; denn die Energie zur Dissoziation muß aus der kinetischen Energie des Stoßsystems entnommen werden und die Rate muß deshalb mit dem Boltzmannfaktor $\exp(-E/KT)$ multipliziert werden. Diese Rückrate ist außerdem proportional zur Besetzungsdichte n_1 , die wesentlich kleiner als n_0 ist, und kann daher für die zeitliche Entwicklung der Besetzungsdichte n_0 vernachlässigt werden.

Nach der Beendigung des Laserpulses ($p = 0$) geht Gleichung (1) über in

$$(2) \quad \dot{n}_0 = -(\gamma_0 + k^{(3)} \cdot n_{\text{Hg}}^2) \cdot n_0$$

mit der Lösung

$$(3) \quad n_0(t) = n_0(0) \cdot \exp(-t/\tau),$$

wobei

$$(4) \quad 1/\tau = \gamma_0 + k^{(3)} \cdot n_{\text{Hg}}^2$$

ist.

Mißt man nun die Lebensdauer τ in Abhängigkeit von der Hg-Dichte und trägt $1/\tau$ gegen n_{Hg}^2 auf, so erhält man nach (4) eine Gerade mit der Rekombinationsrate $k^{(3)}$ als Steigung.

Die spontane Lebensdauer τ_0 ist aus /19/ bekannt und beträgt 7.4 ± 0.4 ns. Durch die Rekombination wird die effektive Lebensdauer τ des $7^2S_{1/2}$ -Zustandes kürzer als 7.4 ns, und deshalb wird für die Messung ein schneller Photodetektor benötigt. Ein 1 P 28-Photomultiplier (Fa. RCA) mit einer modifizierten Sockelschaltung /20/, bei der nur 5 Dynoden des Multipliers benutzt werden, kann Anstiegszeiten von ca. 350 ps unverfälscht nachweisen und wurde deshalb in diesem Experiment verwendet. Weil nur 5 Dynoden des Photomultipliers verwendet werden, ist seine Verstärkung natürlich relativ gering, und die Ausgangssignale werden deshalb mit einem Speicheroszillographen (Fa. Tektronix, 7834) aufgenommen, der bei kleinen Signalen nicht so anfällig gegen Störspannungen ist wie der Boxcar-Integrator.

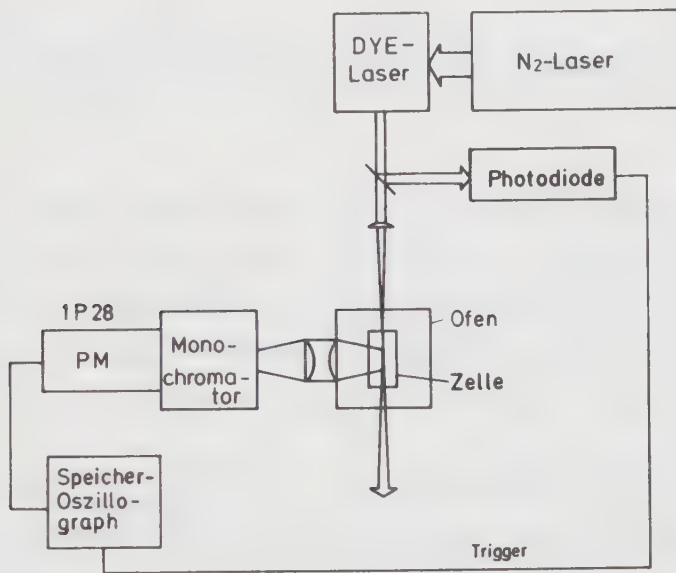


Abb. 23: Apparatur mit schnellem Nachweis.

Mit dem 1 P 28-Photomultiplier, dessen Sockelschaltung modifiziert wurde /20/, können Anstiegszeiten von 350 ps nachgewiesen werden.

Durch die Überlagerung von vielen Einzelphotonenpulsen der Fluoreszenz nach pulsformiger Anregung erhält man bei der Registrierung durch einen Speicheroszillographen direkt das exponentielle Abklingen der Besetzung. Solche Aufnahmen wurden abphotographiert (Abb. 24 zeigt ein Beispiel) und mit Hilfe einer Meßlupe graphisch ausgewertet. Aus der

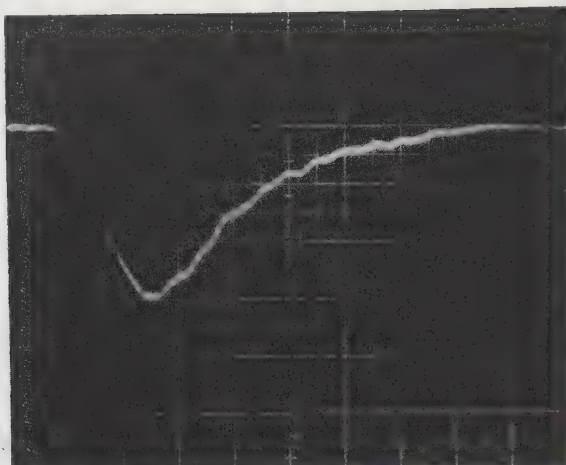


Abb. 24:

Abphotographierte Speicheroszillographenaufnahme einer Fluoreszenzabklingkurve für 535 nm, wie sie mit der Apparatur aus Abb. 23 gemessen wurde.

20 mV
4 ns

Logarithmisch aufgetragenen Kurve wird dann die Lebensdauer bestimmt.

Die Zeiteichung des Speicheroszillographen wurde sowohl mit einem Zeit-Calibrator (Fa. Ortec, 462) als auch mit einem Pulsgenerator (Fa. Hewlett Packard, 8012 B) in Verbindung mit einem Zähler (Fa. Hewlett Packard, 5308 A) überprüft; es ergab sich eine Übereinstimmung von besser als 2%.

Bei der Messung der Lebensdauer des $7^2S_{1/2}$ -Zustandes muß berücksichtigt werden, daß die Resonanzlinie bei 377.6 nm bereits bei Tl -Dichten oberhalb von 10^{11} cm^{-3} (entsprechend $\sim 10^{-5} \text{ mbar}$) merklich reabsorbiert wird. Dieser sogenannte Strahlungseinfang (Radiation Trapping) führt zu einer Verlängerung der Lebensdauer des obengenannten Zustandes.

Außerdem wird das Zeitverhalten zusätzlich verkompliziert durch den zweiten Übergang bei 535 nm, der vom gleichen Zustand ausgeht und bei höheren Anregungsdichten als verstärkte spontane Emission auftritt. Dadurch wird der $7^2S_{1/2}$ -Zustand anfangs sehr schnell auf die Hälfte entleert und der $6^2P_{3/2}$ -Zustand stark besetzt (Abschn. 3. 2, S. 46), weswegen die 535 nm- Fluoreszenz zu späteren Zeiten ebenfalls

reabsorbiert wird. Um diesen Problemen aus dem Weg zu gehen, wurde die Tl- Dichte in diesem Experiment so klein gewählt, daß weder Reabsorption noch verstärkte spontane Emission auftraten:

Tl-Dichte : kleiner als $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

$T = 420^\circ\text{C}$

Die gemessenen Lebensdauern τ werden in Abhängigkeit von der Hg-Dichte gemessen und nach Gleichung (4) von Seite 42 aufgetragen, was in Abb. 25 dargestellt ist. Man erhält aus der Steigung dieser Geraden die Geschwindigkeitskonstante $k^{(3)}$ für die Dreierstoßrekombination:

$$k^{(3)} = (1 \pm 0.1) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

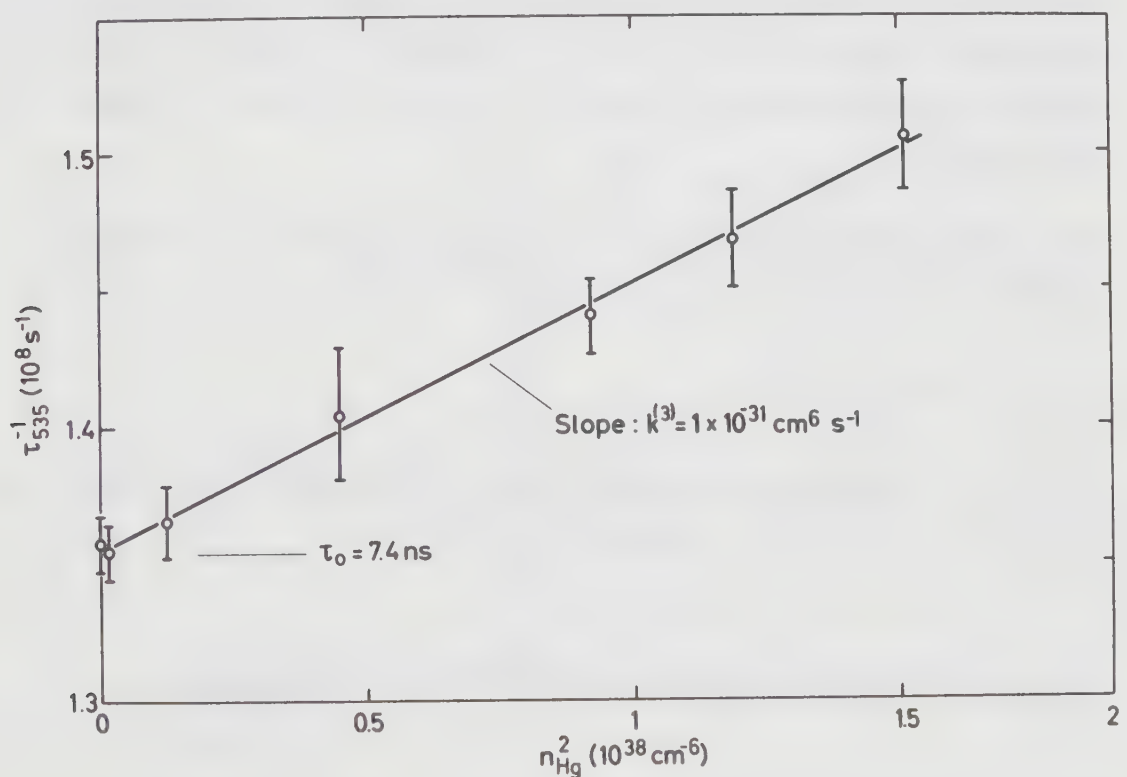


Abb. 25: Die reziproke Lebensdauer des $7^2\text{S}_{1/2}$ -Zustands von Tl ergibt in Abhängigkeit von dem Quadrat der Hg-Dichte eine Gerade. Die Steigung ist die Ratenkonstante der Dreierstoßrekombination; der Achsenabschnitt ergibt die spontane Lebensdauer.

Die Gerade wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch die Meßpunkte gelegt, der angegebene Fehler ist die Standardabweichung.

In /11/ wurde von Drummond und Schlie ein Wert für $k^{(3)}$ von $2 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt auf Grund von Intensitätsmessungen unter der Annahme, daß die spontane Lebensdauer der niedrigen Schwingungsniveaus gleich der atomaren Lebensdauer ist, was jedoch nach den Messungen dieser Arbeit eine zu grobe Vereinfachung ist.

Gallagher berichtet in /10/, daß die obengenannten Autoren ihre Messungen neu ausgewertet und damit einen Wert von $3 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ erhalten haben.

Die gleiche Arbeitsgruppe publiziert in ihrer neuesten Veröffentlichung über Entladungen, die durch Elektronenstrahl gezündet werden /21/, für $k^{(3)}$ den Wert $1.3 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, wobei sie sich nur auf das Zitat ihrer früheren Arbeit /11/ beziehen.

Der Achsenabschnitt der Geraden aus Abb. 25 ergibt die spontane Lebensdauer

$$\tau_0 = 7.4 \pm 0.5 \text{ ns}$$

in hervorragender Übereinstimmung mit dem Literaturwert aus /19/, der ebenfalls 7.4 ns beträgt.

3. 2 Aufbau und Zerfall der Tl $6^2P_{3/2}$ -Besetzung

Der $6^2P_{3/2}$ -Zustand wird durch optisches Pumpen mit dem Farbstofflaser bei 377.6 nm und der verstärkten spontanen Emission bei 535 nm besetzt, wie es in Abb. 26 gezeigt ist. Die Besetzung wird durch die Absorption der 351.9 nm-Linie einer Tl-Lampe nachgewiesen.

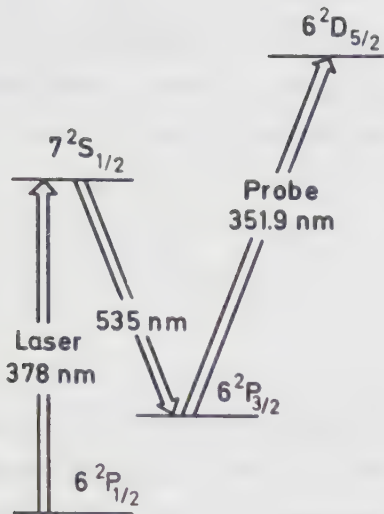


Abb. 26:

Optisches Pumpen des metastabilen $6^2P_{3/2}$ -Zustands durch Laseranregung des $7^2S_{1/2}$ -Zustands und verstärkte spontane Emission bei 535 nm. Die Besetzung des $6^2P_{3/2}$ -Niveaus wird durch die Absorption der Probenwellenlänge von 351.9 nm nachgewiesen.

Der Aufbau des Doppelresonanzexperiments ist in Abb. 27 zu sehen. Eine Tl-Spektrallampe (Fa. Osram, Tl/10) wird durch den Anregungsbereich der Zelle auf den Eintrittspalt des Monochromators, der auf die 351.9 nm-Linie eingestellt ist, abgebildet. Somit wird die Transmission der Zelle für

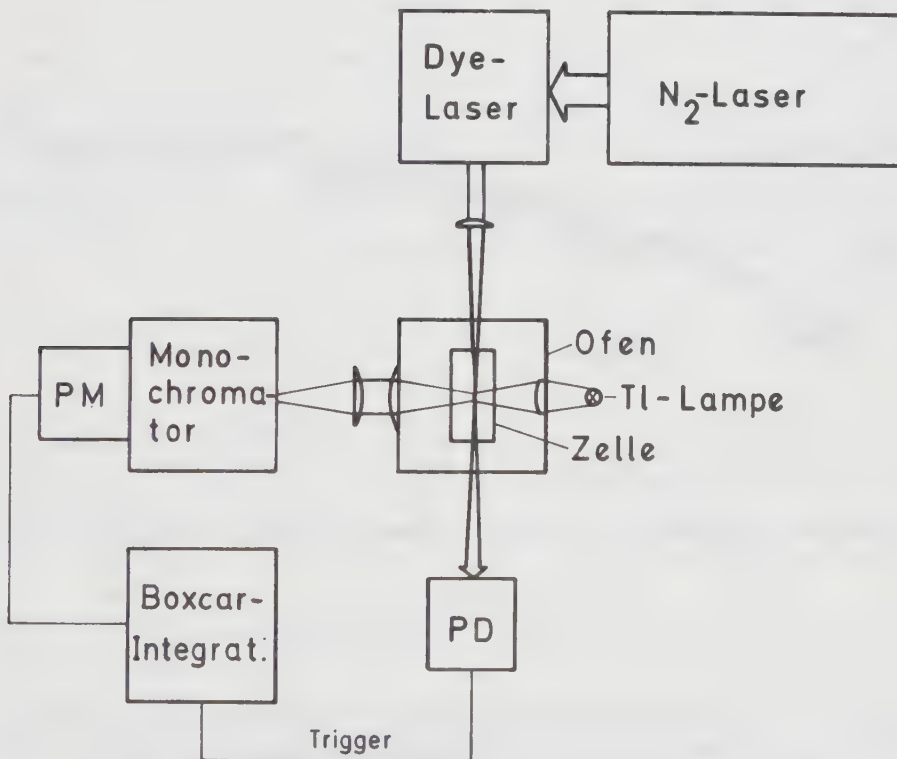


Abb. 27:

Apparatur zum Nachweis der $6^2P_{3/2}$ -Besetzung durch die Transmission der HgTl-Zelle für die 351.9 nm-Linie der Tl-Lampe. Der $6^2P_{3/2}$ -Zustand wird optisch gepumpt.

diese Wellenlänge gemessen. Da eine Absorption erst nach einem Laserpuls auftritt, wird der Boxcar-Integrator durch den Ausgangspuls der Photodiode getriggert. Das Experiment wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Hg-Dichte : 10^{18} cm^{-3}

Tl-Dichte : ca. 10^{14} cm^{-3}

$T = 640^\circ\text{C}$

Man sieht aus Abb. 28, daß die Transmission der Zelle zur Zeit $t=0$ (Laserpuls) durch Absorption schnell auf ungefähr 50% zurückgeht. Die starke Absorption der 351.9 nm-Linie der Tl-Lampe beweist, daß der $6^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand sehr stark besetzt wird. Die langsame Zunahme der Transmission zeigt, daß die Besetzung im Vergleich zur Besetzung im $7^2\text{S}_{1/2}$ -Zustand nur langsam abnimmt.

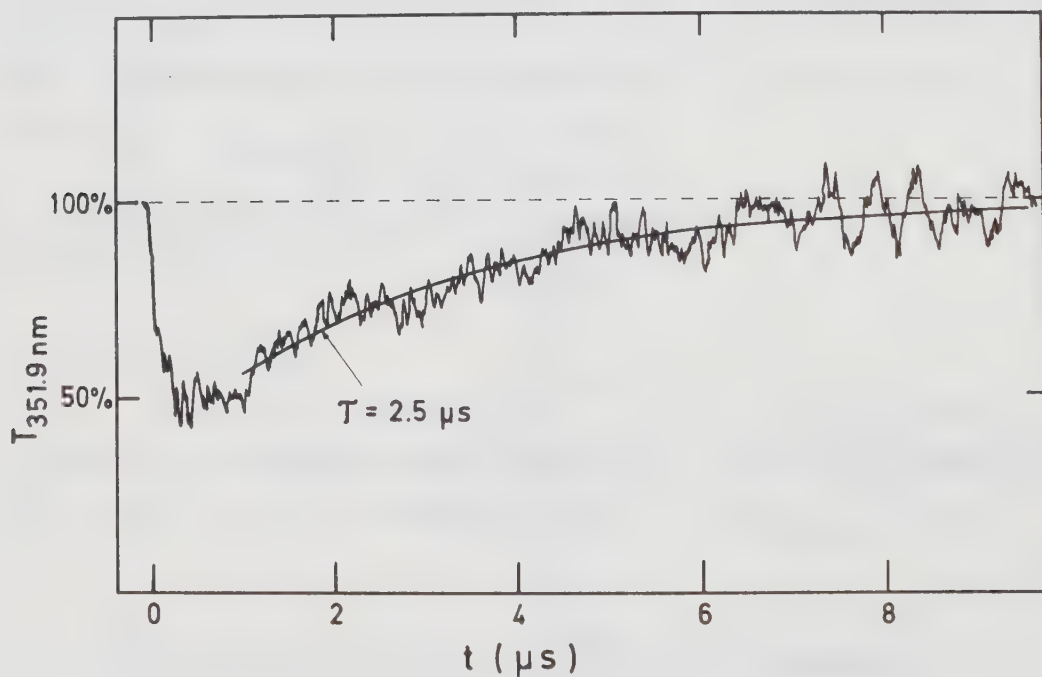


Abb. 28: Die Transmission der HgTl-Zelle für die 351.9 nm-Linie ist ein Maß für die Besetzung des $6^2\text{P}_{3/2}$ -Zustandes. Dieser Zustand wird durch optisches Pumpen zum Zeitpunkt $t=0$ bevölkert. Die Abnahme der Transmission und anschließende Zunahme spiegelt das Zeitverhalten der $6^2\text{P}_{3/2}$ -Besetzung wieder.

Die Abnahme der Besetzung des $6^2P_{3/2}$ -Zustandes kann nicht durch Strahlung erfolgen, da der Übergang zum $6^2P_{1/2}$ -Zustand optisch verboten ist, sondern nur durch andere Prozesse wie z.B. durch Stöße mit Hg-Atomen, Rekombination zu Molekülen mit nachfolgenden optischen Übergängen, Diffusion aus dem Strahlengang usw.

Aus der exponentiellen Zunahme der Transmission zu späteren Zeiten läßt sich die Lebensdauer dieses Zustandes errechnen. Die spektrale Breite der Emissionslinien in Niederdruck-Gasentladungen, die in Spektrallampen verwendet werden, wird im wesentlichen durch die Dopplerbreite bestimmt. In [22] wurde die Breite einer Ne-Linie einer ähnlichen Spektrallampe gemessen. Die gemessene Linienbreite entsprach der Dopplerbreite. In der HgTl-Zelle wird die Absorptionslinie gegenüber der Emissionslinie der Spektrallampe noch zusätzlich durch Stöße mit Hg-Atomen verbreitert ($p_{\text{Hg}} \sim 100$ mbar). Deshalb kann man den Absorptionskoeffizienten über die Linienbreite der 351.9 nm-Linie der Spektrallampe näherungsweise als konstant annehmen. Die Intensität der 351.9 nm-Linie nach dem Durchgang durch das Anregungsvolumen der Dicke x in der Zelle läßt sich daher durch das Beer'sche Absorptionsgesetz beschreiben:

$$(1) \quad I = I_0 \exp(-\alpha \cdot x)$$

Der Absorptionskoeffizient α ist proportional zur Besetzungsdichte des $6^2P_{3/2}$ -Zustandes, die exponentiell mit der Zeitkonstanten τ abnimmt und deshalb läßt sich α darstellen als

$$(2) \quad \alpha = \alpha_0 \cdot \exp(-t/\tau).$$

Die Transmission ist definiert durch

$$(3) \quad T = I/I_0,$$

und deshalb ergibt sich

$$(5) \quad \ln(T) = -\alpha_0 \cdot x \cdot \exp(-t/\tau).$$

Nochmaliges Logarithmieren führt zur Geradengleichung

$$(6) \quad \ln(-\ln(T)) = \ln(\alpha_0 \cdot x) - t/\tau .$$

Die graphische Auswertung der Transmissionskurve gemäß Gleichung (6) ergibt für die Lebensdauer den Wert:

$$\tau = 2.5 \pm 0.5 \mu s$$

Der relativ große Fehler von 20% kommt durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis der Meßkurve (s. Abb. 28, S. 48) zustande.

Die spontane Lebensdauer des $6^2P_{3/2}$ -Zustandes beträgt 244 ms /23/. Nimmt man an, daß die Ratenkonstante für Rekombination von Tl-Atomen im $6^2P_{3/2}$ -Zustand in etwa gleich der Ratenkonstante für Rekombination von Tl-Atomen im $7^2S_{1/2}$ -Zustand ist ($k(3)=1 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$), so erhält man eine Verkürzung der Lebensdauer des $6^2P_{3/2}$ -Zustandes auf 10 μs für die Hg-Dichte von 10^{18} cm^{-3} , die in diesem Experiment gewählt war. Diffusion aus dem Strahlengang und Wandstöße spielen wegen der hohen Hg-Dichte für die Verkürzung der Lebensdauer keine merkliche Rolle. Deswegen kann man vermuten, daß desaktivierende Stöße der Art

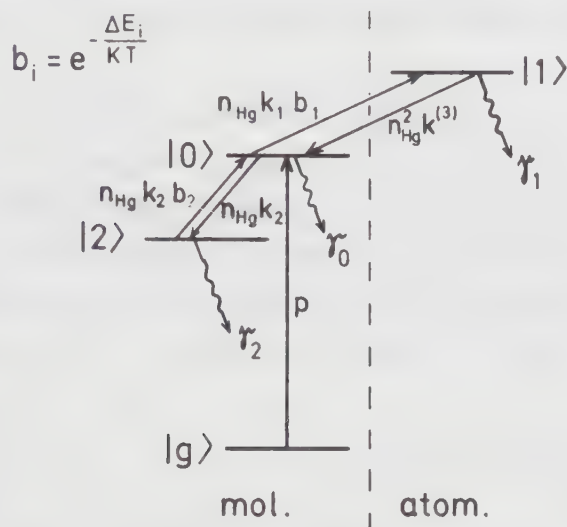


zusammen mit der oben erwähnten Dreierstoßrekombination die Lebensdauer von 2,5 μs erklären. Dazu wird ein Wirkungsquerschnitt von $8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ für den Desaktivierungsprozess benötigt. Dieser Wert des Wirkungsquerschnitts liegt zwischen den in /23/ gemessenen Wirkungsquerschnitten für Desaktivierung des Tl $6^2P_{3/2}$ -Zustandes durch Edelgase ($< 10^{-21} \text{ cm}^2$) und resonanter Desaktivierung durch Tl-Atome ($\sim 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$), und erscheint deshalb vernünftig.

3. 3 Relaxation und Dissoziation von HgTl*-Molekülen aus hochangeregten Schwingungszuständen

3. 3. 1 Ratengleichungen und spontane Lebensdauer

Hohe Schwingungsniveaus im $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand können durch direkte optische Anregung von HgTl(X 1/2) bei 380.5 nm besetzt werden (Abschn. 2. 5, Seite 17). Der Zerfall dieser Besetzung läßt sich durch ein Modell gemäß der Abb. beschreiben.



Dabei werden die Zustände folgendermaßen repräsentiert:

- X 1/2 durch $|g\rangle$;
- Die direkt angeregten Schwingungsniveaus durch $|0\rangle$;
- $7^2S_{1/2}$ durch $|1\rangle$;
- Alle Schwingungsniveaus, in die HgTl relaxiert, gemeinsam durch $|2\rangle$;

Raten:

- $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$: Spontane Emissionsraten;
- $n_{Hg} \cdot k_2$: Relaxationsrate;
- $n_{Hg}^2 \cdot k^{(3)}$: Rekombinationsrate;
- $n_{Hg} \cdot k_1 \cdot b_1$: Dissoziationsrate (ΔE_1 : Energiedifferenz zwischen $|1\rangle$ und $|0\rangle$);
- $n_{Hg} \cdot k_2 \cdot b_2$: Rückrate aus bereits relaxierten Niveaus;
- p : Pumprate des Lasers;

Die Ratengleichungen für dieses System lauten:

$$(1) \quad \dot{n}_0 = p \cdot n_g + n_{\text{Hg}} \cdot k_2 \cdot b_2 \cdot n_2 + n_{\text{Hg}}^2 \cdot k(3) \cdot n_1 - (Y_0 + n_{\text{Hg}} \cdot k_2 + n_{\text{Hg}} \cdot k_1 \cdot b_1) \cdot n_0$$

$$(2) \quad \dot{n}_1 = n_{\text{Hg}} \cdot k_1 \cdot b_1 \cdot n_0 - (Y_1 + n_{\text{Hg}}^2 \cdot k(3)) \cdot n_1$$

$$(3) \quad \dot{n}_2 = n_{\text{Hg}} \cdot k_2 \cdot n_0 - (Y_2 + n_{\text{Hg}} \cdot k_2 \cdot b_2) \cdot n_2$$

Die Gleichung für den Grundzustand $|g\rangle$ wird weggelassen, da hier nur der Zerfall nach Beendigung des Pumpens ($p=0$) interessiert. Der Grundzustand hat deswegen keinen Einfluß mehr auf die Besetzungsdichten der übrigen Niveaus.

Die Gleichungen (1) - (3) stellen ein System von gekoppelten Differentialgleichungen dar, deren Lösungen zwar noch explizit angegeben werden können, aus denen sich die Relaxations- und Dissoziationsraten jedoch wegen der Komplexität des Systems nicht bestimmen lassen. Mißt man zum Beispiel den Zerfall des Niveaus $|0\rangle$, indem man das Ab-

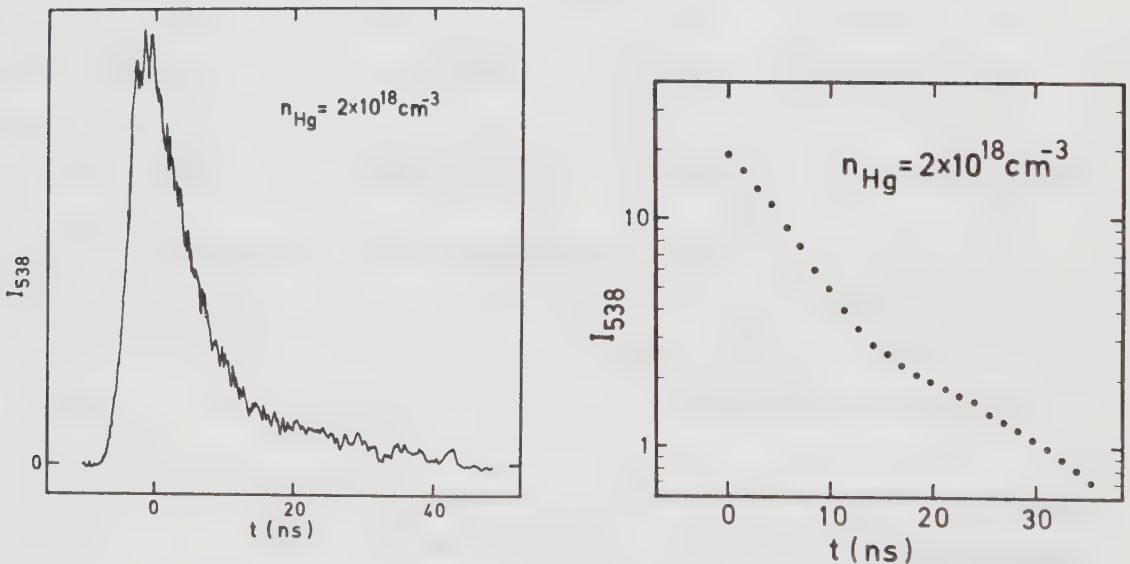


Abb. 29: Links: Boxcarmessung der Abklingkurve der 538 nm- Fluoreszenz, wie sie mit der Apparatur aus Abb. 4, Seite 7 für eine Hg-Dichte von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gemessen wurde. Rechts: Logarithmische Darstellung der Abklingkurve. Die Punkte sind durch graphische Mittelung aus der Boxcarmessung bestimmt worden.

klingen der Fluoreszenz bei 538 nm mit der Apparatur aus Abschn. 2. 3 (Seite 7) aufnimmt, so erkennt man bei hohen Hg-Dichten die Kopplung der Zustände daran, daß der Zerfall durch mehr als eine Exponentialfunktion bestimmt wird. Abb. 29 zeigt links als Beispiel die Fluoreszenzabklingkurve bei einer Hg-Dichte von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Daneben ist dieselbe Kurve logarithmisch dargestellt, wobei die einzelnen Punkte der Kurve graphisch ermittelt wurden. Man sieht aus dieser Darstellung am deutlichsten, daß mindestens zwei Exponentialfunktionen den Zerfall bestimmen.

Bei Hg-Dichten unterhalb von 10^{17} cm^{-3} sind die Rückraten (2. und 3. Term in Gleichung (1)) vernachlässigbar klein, und die Lebensdauer der 538 nm-Fluoreszenz läßt sich durch eine Exponentialfunktion darstellen, wie es in Abb. 30 für die Hg-Dichte von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt wird.

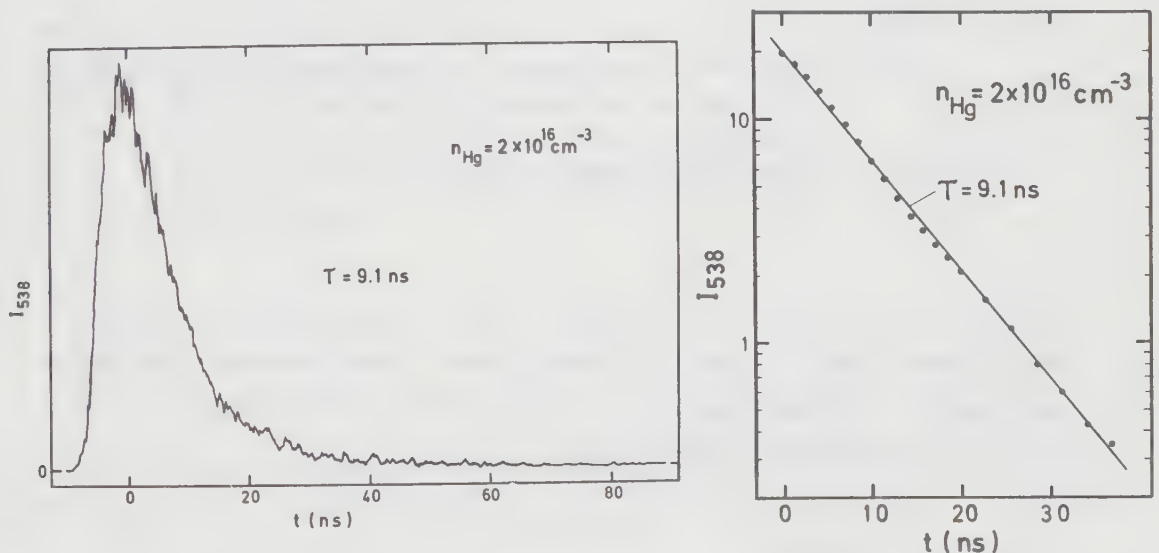


Abb. 30: Links: Boxcarmessung der Abklingkurve der 538 nm- Fluoreszenz, wie sie mit der Apparatur aus Abb. 4, Seite 7 für eine Hg-Dichte von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gemessen wurde. Rechts: Logarithmische Darstellung der Abklingkurve. Die Punkte sind durch graphische Mittelung aus der Boxcarmessung bestimmt worden.

Für Hg-Dichten im Bereich von 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} wurden die Lebensdauern gemessen und die reziproken Werte in Abhängigkeit von der Hg-Dichte in Abb. 31 aufgetragen. Man erhält

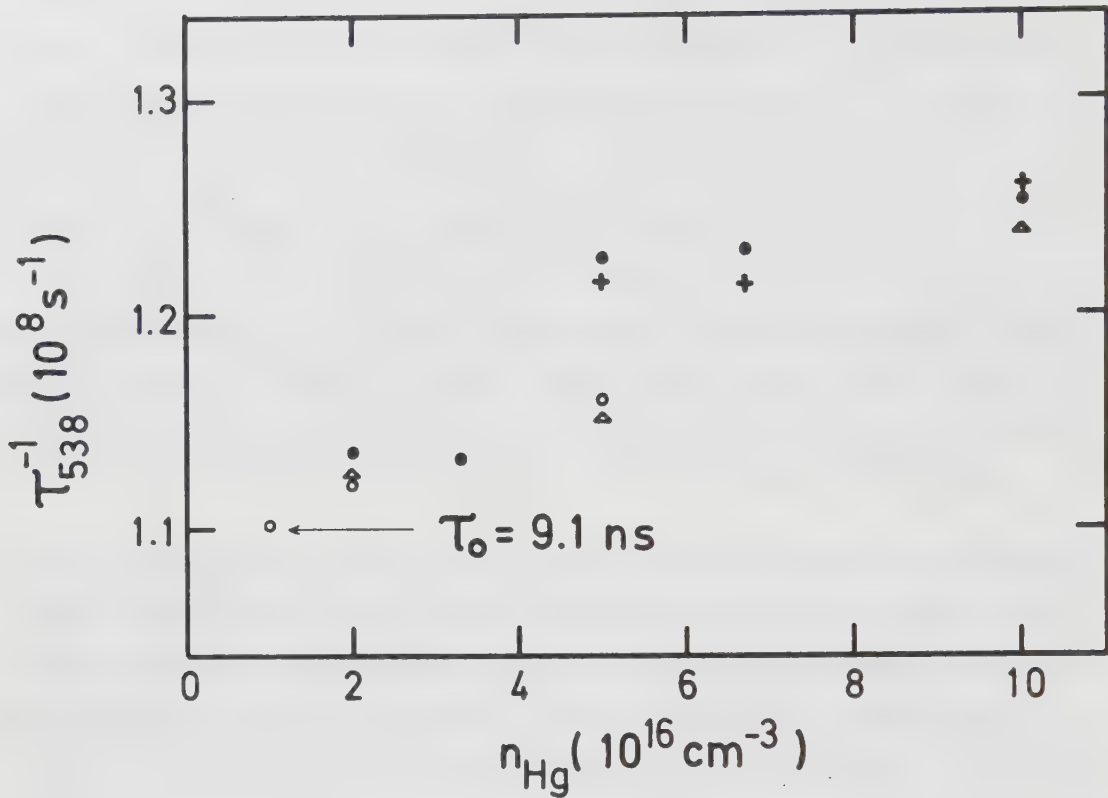


Abb. 31: Reziproke Lebensdauer des Ausgangszustands der 538 nm-Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Hg-Dichte. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen Meßserien an verschiedenen Tagen.

aus diesen Messungen die spontane Lebensdauer der hochangeregten Schwingungsniveaus durch Extrapolation des τ^{-1}_{538} -Verlaufs gegen Dichte Null:

$$\tau_0 = 9.1 \pm 0.4 \text{ ns}$$

Der Fehler wird durch die Unsicherheit der Extrapolation der τ^{-1}_{538} -Kurve gegen Dichte Null bestimmt. Die Streuung der Meßwerte in dem dargestellten Dichtebereich ist relativ groß, so daß eine Bestimmung der Ratenkonstante für Relaxation und Dissoziation aus diesen Messungen nicht sinnvoll erschien. Im nächsten Abschnitt ist eine Methode zur Ermittlung dieser Ratenkonstante aus Intensitätsmessungen beschrieben, die eine wesentlich genauere Bestimmung zuläßt.

3. 3. 2 Bestimmung der Ratenkonstanten aus Intensitäts- messungen

Hier wird eine experimentelle Methode beschrieben, die eine Vereinfachung der Ratengleichungen durch Entkopplung ermöglicht, wenn die Kopplung nicht zu stark ist. Man mißt dabei die Intensität der Fluoreszenz aus den direkt angeregten Zuständen in dem Zeitpunkt t_0 , in dem diese Intensität maximal ist. Die Besetzung der übrigen Zustände ist zur Zeit t_0 noch klein, da diese Niveaus erst durch Stöße besetzt werden müssen (dies gilt nur für schwache Kopplung).

Man kann durch Modellrechnungen leicht zeigen, daß für Ratenkonstanten, die bei solchen Relaxationsprozessen üblich sind, die Besetzung der indirekt angeregten Zustände zum Zeitpunkt t_0 erst wenige Prozent der maximalen Besetzung beträgt, so daß die Rückraten zu diesem Zeitpunkt vernachlässigt werden können.

Gleichung (1) aus dem vorherigen Abschnitt (S. 52) vereinfacht sich deshalb zu:

$$(1a) \quad \dot{n}_0(t_0) = p(t_0) \cdot n_g - (Y_0 + n_{Hg} \cdot k_2 + n_{Hg} \cdot k_1 \cdot b_1) \cdot n_0(t_0) = 0$$

Berücksichtigt man, daß die Grundzustandsdichte n_g proportional zur Hg-Dichte ist,

$$n_g = c \cdot n_{Hg},$$

und führt die effektive Ratenkonstante

$$k' = k_2 + k_1 \cdot b_1$$

ein, so erhält man

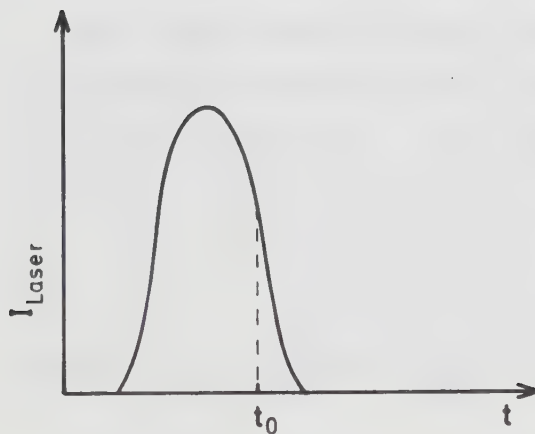
$$(1b) \quad p(t_0)/n_0(t_0) = \frac{k'}{c} + \frac{\gamma_0}{n_{Hg} \cdot c}$$

Die Pumprate $p(t_0)$ ist proportional zur Laserintensität $I_L(t_0)$: $I_L(t_0) = c_1 \cdot p(t_0)$

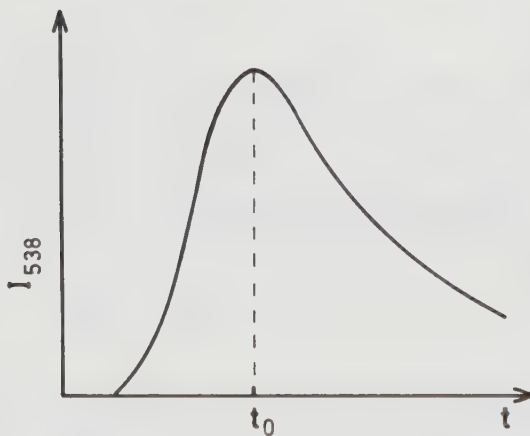
Die Intensität der 538 nm-Fluoreszenz ist proportional zu $n_0(t_0)$: $I_{538}(t_0) = c_2 \cdot n_0(t_0)$

Man erhält deshalb:

$$(1c) \quad \frac{I_L(t_0)}{I_{538}(t_0)} = \frac{k' \cdot c_1}{c \cdot c_2} + \frac{1}{n_{Hg}} \cdot \frac{\gamma_0 c_1}{c \cdot c_2}$$



Dieses Intensitätsverhältnis ergibt in Abhängigkeit von der reziproken Hg-Dichte eine Gerade, bei der das Verhältnis von Achsenabschnitt zu Steigung,



$$\frac{\frac{k' \cdot c_1}{c \cdot c_2}}{\frac{\gamma_0 c_1}{c \cdot c_2}} = \frac{k'}{\gamma_0}$$

die effektive Stoßrate k' ergibt, da γ_0 bekannt ist.

In der Abb. 32 ist schematisch angedeutet, wie das Intensitätsverhältnis aus den Boxcar-kurven ermittelt wird.

Abb. 32:

Graphische Bestimmung des Verhältnisses I_{Laser}/I_{538} zum Zeitpunkt t_0 , für den gilt:
 $dI_{538}/dt=0$

Experimentelle Bedingungen:

$\lambda_{\text{Laser}} = 380.5 \text{ nm}$

TI-Dichte: ca. $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

$T = 825^\circ\text{C}$

In Abb. 33 sind die Ergebnisse dieser Messungen aufgetragen. Man sieht, daß die Punkte sehr gut auf einer Geraden liegen.

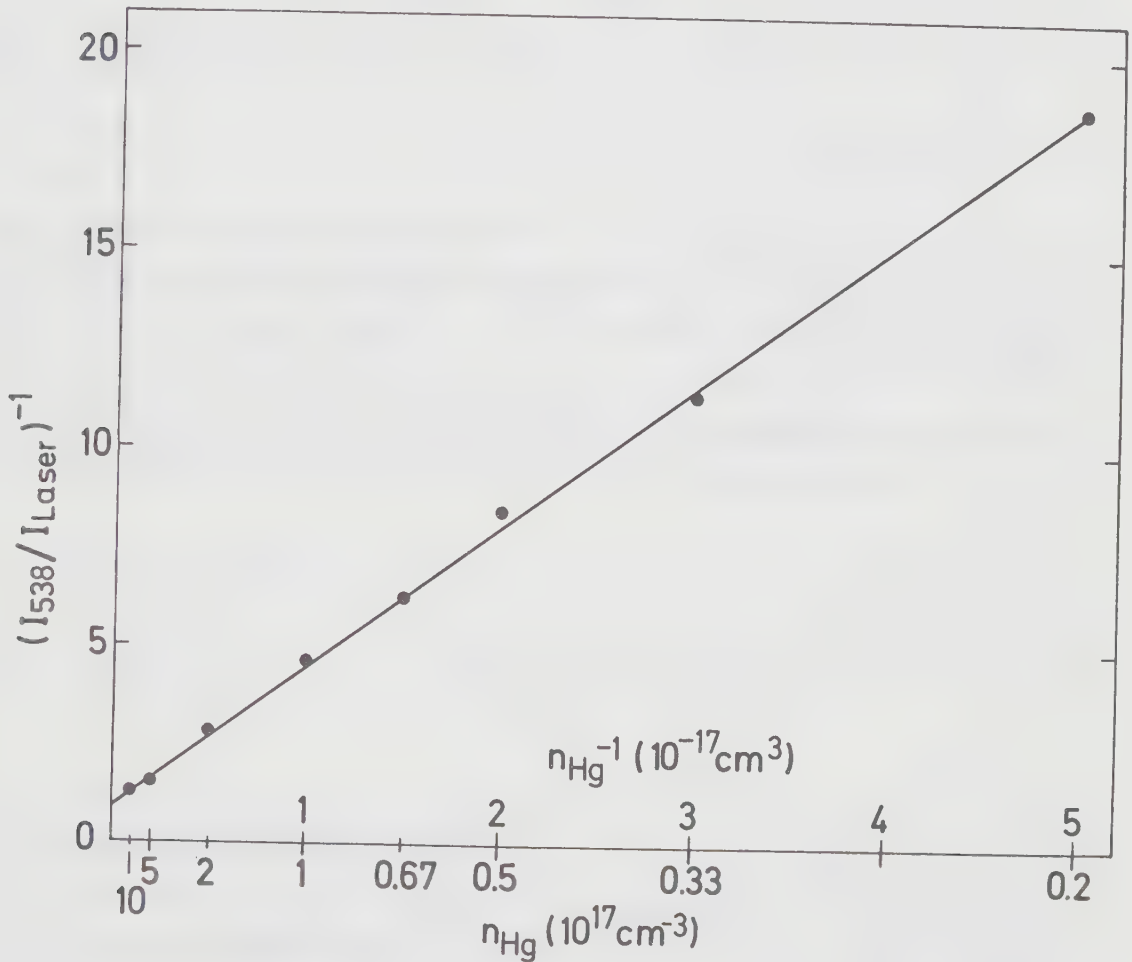


Abb. 33: Das Verhältnis $(I_{538}/I_{\text{Laser}})^{-1}$ ergibt gegen n_{Hg}^{-1} aufgetragen eine Gerade. Das Verhältnis wurde zur Zeit t_0 bestimmt, für die gilt: $dI_{538}/dt=0$. Aus dem Quotienten von Achsenabschnitt zu Steigung erhält man bei bekannter spontaner Lebensdauer die Ratenkonstante der Stoßdesaktivierung des Ausgangszustands der 538 nm-Fluoreszenz.

Aus dem Verhältnis von Achsenabschnitt zu Steigung erhält man mit der bekannten spontanen Lebensdauer von 9.1 ns eine effektive Ratenkonstante von:

$$k' = (2.9 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dieser Wert ist vergleichbar mit der Ratenkonstanten der Relaxation von hochangeregten Schwingungszuständen in Hg_2 , für die ein Wert von $2.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gemessen wurde /24/. Die effektive Ratenkonstante k' enthält sowohl die Ratenkonstante für Relaxation als auch für Dissoziation:

$$k' = k_2 + k_1 \cdot b_1$$

Man kann das Verhältnis der auf Relaxation und Dissoziation anfallenden Anteile abschätzen, wenn man annimmt, daß k_1 ungefähr gleich k_2 ist.

Der Boltzmannfaktor $b_1 = \exp(-\Delta E_1/KT)$ läßt sich berechnen, denn aus den Messungen in 2. 6 (Abb. 14, Seite 26) ist ΔE_1 bekannt:

$$\Delta E_1 = 680 \text{ cm}^{-1}$$

Mit $T = 825^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{K}$ erhält man

$$b_1 \sim 0.4 .$$

Der Anteil der Dissoziation an der Desaktivierung der hochangeregten Schwingungsniveaus beträgt also ca. 40% und die restlichen 60% sind auf Relaxation zurückzuführen.

3. 4 Lebensdauermessungen an HgTl*-Molekülen in niedrigen

Schwingungsniveaus

3. 4. 1 Spontane Lebensdauer

Bei der Messung der spontanen Lebensdauer muß man die Dichten von Hg und Tl so klein wählen, daß Stoßprozesse, die zur Verkürzung der Lebensdauer führen, keine Rolle spielen.

Die direkte Anregung dieser Zustände bei 459 nm ist unter diesen Bedingungen jedoch sehr schwach, denn sowohl die Besetzungsdichte der HgTl-Moleküle im Grundzustand $\times 1/2$ als auch die Dichte der absorptionsfähigen Stoßpaare ist proportional zum Produkt der Dichten von Tl und Hg.

In diesem Experiment wurden folgende Dichten gewählt:

$$\begin{aligned} n_{\text{Hg}} &= 4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \\ n_{\text{Tl}} &\sim 2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \quad T = 650^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Man kann die Grundzustandsdichte nach Anhang A und die Stoßpaardichte nach Anhang B abschätzen:

$$\begin{aligned} n_{\text{HgTl}}(\times 1/2) &\sim 8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \\ n_{\text{St}}(459 \text{ nm}) &\sim 7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

Diese Besetzungsdichten sind so gering, daß nach der Laseranregung nur wenig Fluoreszenzlicht erwartet werden kann. Deshalb mußte zum Nachweis Photonen-zählung in Verbindung mit einer Zeit-Korrelationstechnik nach dem Schema von Abb. 34 angewendet werden.

Die Laserpulse bei 459 nm regen HgTl an und werden nach dem Durchgang durch die Zelle von einer Photodiode regi-

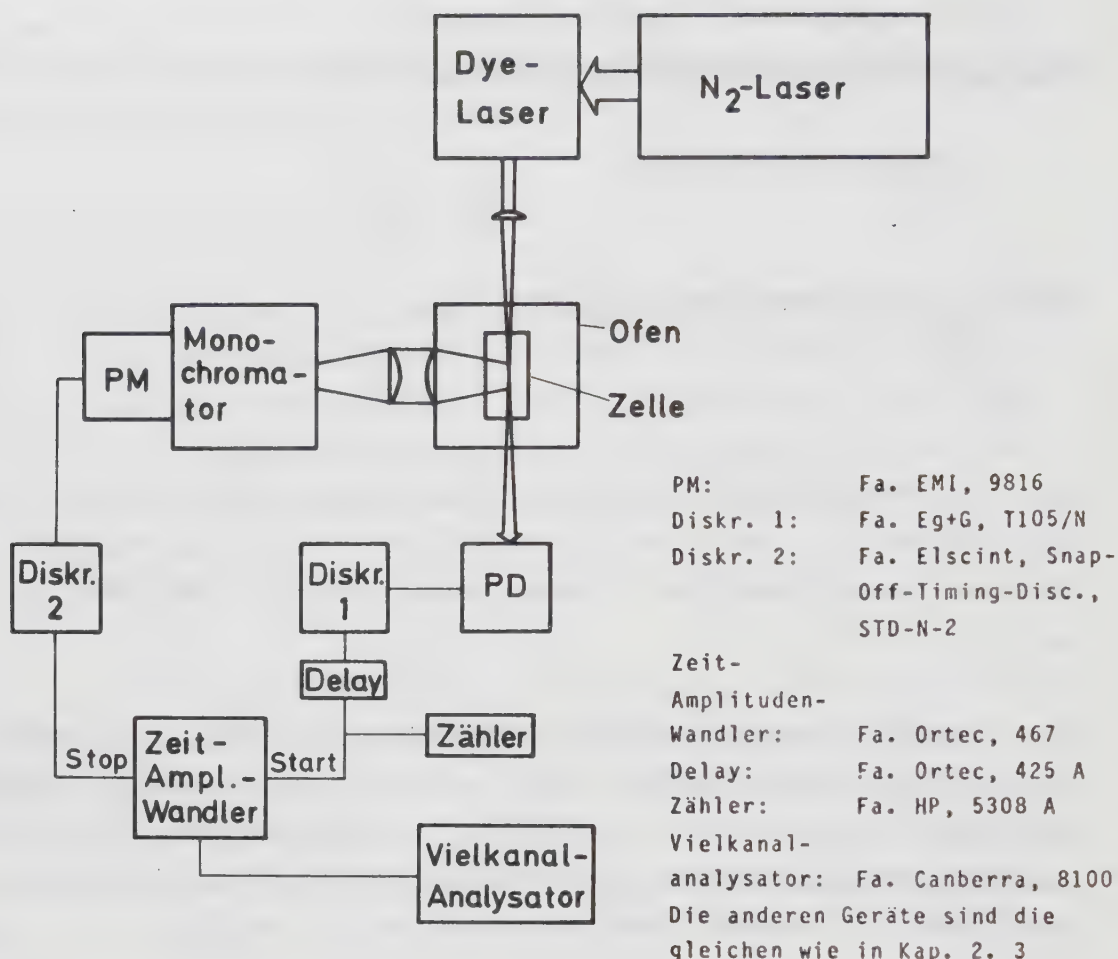


Abb. 34: Apparatur zur Lebensdauermessung mit Einzelphotonennachweis. Mit dem Zeit-Amplituden-Wandler wird das Zeitintervall zwischen dem Laserpuls und dem jeweils ersten nachgewiesenen Fluoreszenzphoton gemessen.

striert. Der Ausgangspuls der Photodiode wird von dem Diskriminator 1 zu einem Normpuls geformt, der einerseits durch einen Zähler gezählt wird und andererseits nach Durchlaufen einer Verzögerungs-Leitung (Delay-Line) den Zeit-Amplituden-Wandler (ZAW) startet (Die Funktionen von Delay und Zähler werden später erläutert). Das jeweils erste Fluoreszenzphoton, das nach dem Laserpuls vom Photomultiplier (PM) nachgewiesen wird, erzeugt am PM-Ausgang einen Spannungspuls (5-50 mV), der von dem Diskriminator 2 in einen Normpuls umgewandelt wird und den Zeit-Amplituden-Wandler stoppt. Der ZAW erzeugt einen Ausgangspuls, dessen Amplitude dem Zeitintervall zwischen Start- und Stoppuls

proportional ist und der in einem Vielkanal-Analysator in einem Pulshöhenspektrum gespeichert wird. Die Zeitverzögerung dient zum Ausgleich der längeren Pulslaufzeit im Stoppkanal, die im wesentlichen auf die Laufzeit im PM (ca. 50 ns) zurückzuführen ist. Fluoreszenzphotonen, die kurz nach dem Anregungspuls erscheinen, sind wahrscheinlicher als solche, die später kommen und sind somit zahlreicher. Diese Photonen erzeugen einen ZAW-Puls kleiner Amplitude und werden im Pulshöhenspektrum vorne (bei kleinen Kanalnummern) dargestellt. Es entsteht also ein Spektrum, das die exponentielle Abklingkurve widerspiegelt.

Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Zahl der Pulse in einem bestimmten Kanal, der einem bestimmten Zeitpunkt t entspricht, gegeben wird durch die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t ein Photon zu messen und im Intervall von 0 bis t noch kein Photon gemessen zu haben, denn das erste Photon stoppt den ZAW unabhängig davon, ob noch weitere Photonen im gleichen Meßzyklus folgen. (Dieser Effekt ist unter dem Namen Pile-Up bekannt).

Dieser Effekt kann zwar durch Abschwächen der Fluoreszenz vermieden werden, aber bei der vorliegenden geringen Wiederholrate des Lasers von 10 Hz (bei größerer Frequenz wird die Lebensdauer des Farbstoffs stark herabgesetzt und außerdem wird der Laser instabil) bewirkt eine solche Abschwächung eine enorm große Gesamtmeßzeit. Da ein mathematisches Verfahren existiert /25/, den Pile-Up-Effekt nachträglich zu korrigieren, wurde deshalb ein Kompromiß geschlossen. Die Zählrate wurde mit Hilfe von Graufiltern auf 1 Hz eingestellt, so daß die mittlere Wahrscheinlichkeit, ein Photon pro Zyklus zu erhalten, 10% ist. Die Wahrscheinlichkeit für zwei Photonen pro Zyklus beträgt damit 1%, damit ergibt sich, daß der Pile-Up-Effekt ungefähr 10% der gemessenen Ereignisse verfälscht. Zur Korrektur der Meßkurve wird die Gesamtzahl der Meßzyklen als Information benötigt, deswegen werden die Laserpulse zusätzlich gezählt (Abb. 34).

Die spontane Lebensdauer der niedrigen Schwingungsniveaus des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustandes wurde mit diesem Verfahren an drei verschiedenen Tagen gemessen. Eine der erhaltenen Pulshöhenverteilungen ist in Abb. 35 gezeigt. Zur Aufnahme dieser Kurve wurden 260000 Meßzyklen (=Zahl der Laserpulse) benötigt, was einer Meßzeit von 7 Stunden entspricht.

Die Zeiteichung wurde mit einem Zeit-Kalibrator (Fa. Ortec, Time Calibrator, 462) durchgeführt, der Start- und Stop-pulse für den ZAW mit sehr genau definierten Zeitabständen erzeugt.

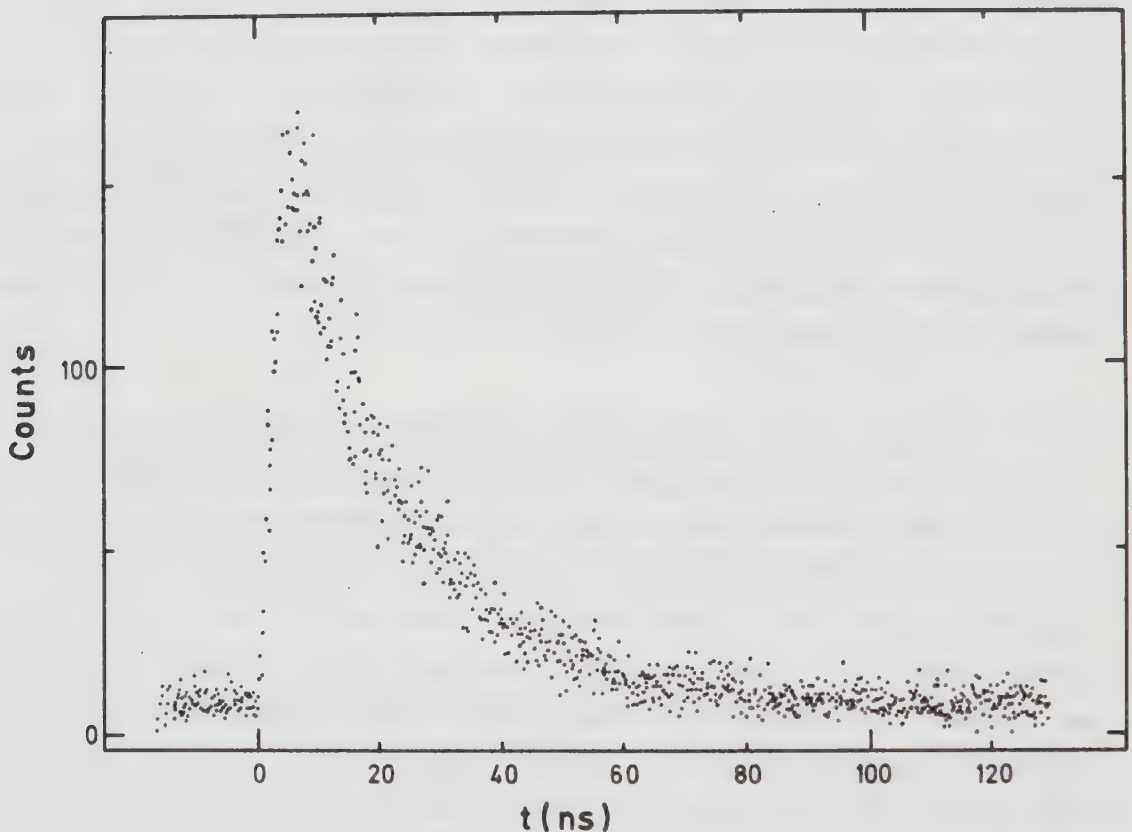


Abb. 35: Pulshöhenspektrum einer Lebensdauermessung, die mit der Apparatur aus Abb. 34 gemessen wurde, nach Anregung des B-Zustands bei 459 nm. Als Fluoreszenzwellenlänge wurde 458 nm gewählt, um die Messung nicht durch Laserstreulicht zu verfälschen. Die Kanalnummern des Vielkanal-Analysators sind in eine Zeitskala umgerechnet worden.

Die graphische Auswertung der obigen Kurve ergab nach der Pile-Up-Korrektur /25/ für die Lebensdauer τ den Wert:

$$\tau = 39.2 \pm 2.0 \text{ ns}$$

Die Ergebnisse gleicher Messungen an den beiden anderen Tagen ergaben die Werte 38.2 und 38.7 ns bei ähnlichem Fehler. Der Mittelwert für die spontane Lebensdauer der tiefliegenden Schwingungszustände ist also:

$$\tau = 38.7 \pm 1.5 \text{ ns}$$

Der Fehler in der Lebensdauer ist durch das Signal-Rausch-verhältnis der Meßkurven (siehe Abb. 35) bestimmt, das eine Unsicherheit in der Ermittlung der Lebensdauer bewirkt.

3. 4. 2 Stoßdesaktivierung von schwingungsrelaxierten

HgTl*-Molekülen

In diesem Experiment wird HgTl* wieder aus Intensitätsgründen (gute Absorption bei 380.5 nm) in hohe Schwingungsniveaus angeregt, beobachtet wird jedoch nur die Fluoreszenz von schwingungsrelaxierten Molekülen bei 459 nm. Die Relaxation in diese Niveaus sollte sich im Zeitverhalten der Intensität im Anstieg bemerkbar machen, da die Lebensdauer der tiefliegenden Niveaus am größten ist und die Besetzung sich deswegen unten im Potentialtopf sammelt. Die Stoßdesaktivierung aus diesen niedrigen Schwingungsniveaus, die für einen potentiellen HgTl-Laser einen Verlustmechanismus darstellt, wird somit in der Abhängigkeit der Zerfallszeit von der Hg-Dichte beobachtbar sein.

Die Anregung bei 380.5 nm wurde auch deshalb gewählt, weil bei jedem denkbaren Pumpprozess für einen Laser HgTl zuerst in hochliegenden Schwingungsniveaus gebildet wird und zuerst relaxieren muß.

Experiment:

$$n_{\text{Tl}} \sim 2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$T = 827^\circ\text{C}$$

Farbstoff: BiBuQ

Apparatur wie in 2. 3 (Seite 7)

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 36 dargestellt, wobei unterschiedliche Zeichen die Meßpunkte der Meßserien an verschiedenen Tagen kennzeichnen. Diese wurden unter abgewandelten experimentellen Bedingungen gewonnen. Der Meßpunkt auf der τ_{459}^{-1} -Achse ist die reziproke spontane Lebensdauer, die mit Einzelphotonen-Nachweis (siehe vorherigen Abschnitt) gemessen wurde. Man sieht deutlich, daß die Meßpunkte nicht auf einer Geraden liegen, was der Fall wäre, wenn sich die Desaktivierung ausschließlich durch löschende Stoßprozesse beschreiben ließe. In diesem Fall wäre die reziproke Lebensdauer proportional zur Stoßpartnerdichte.

Die nichtlineare Abhängigkeit der reziproken Lebensdauer von n_{Hg} kann mit der Kopplung der dicht benachbarten Schwingungs-Rotations-Niveaus erklärt werden. In diesem Falle sind die Ratengleichungen gekoppelte Differentialgleichungen. Der Verlust ist also dadurch zu erklären, daß Besetzung in andere Schwingungsniveaus übergeht, von denen sie teilweise durch spontane Emission verlorenght.

Die unterbrochen eingezeichnete Kurve in Abb. 36 ist die bestmögliche Anpassung an die gemessenen Werte mit Hilfe einer Modellrechnung, die vereinfachend eine 2-Niveau-Kopplung berücksichtigt (siehe Seite 66 f).

Die durchgezogene Kurve in Abb. 36 ist das Ergebnis einer Modellrechnung, die eine 2-Niveau-Kopplung voraussetzt unter Berücksichtigung von zusätzlichen löschenden Stößen. Diese Kurve wurde im Ursprung an die spontane Lebensdauer angepaßt. Diese Modellrechnungen werden im Folgenden vorgeführt, wobei die verwendeten Werte für die Ratenkonstanten keineswegs als Ergebnisse eines Ausgleichs mit

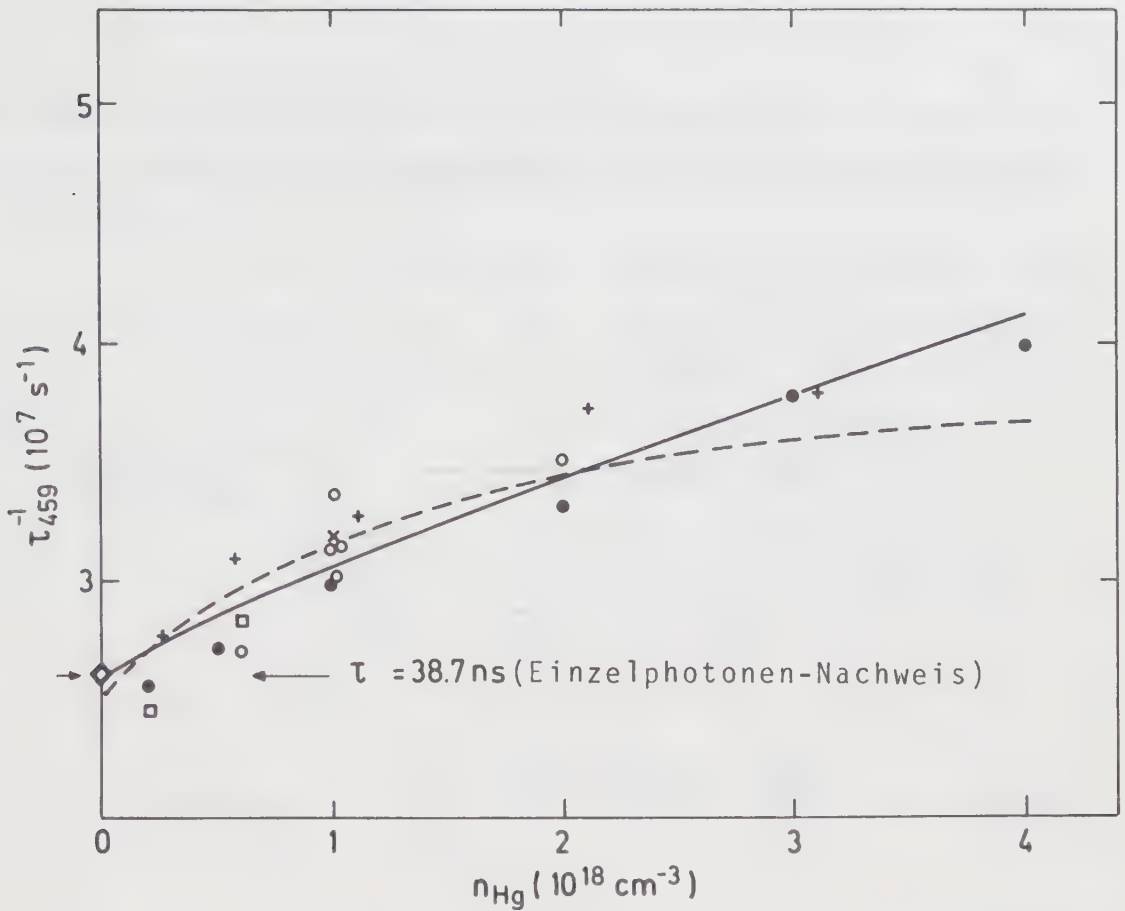


Abb. 36:

Die reziproke Lebensdauer der schwingungsrelaxierten Niveaus des B-Zustands ist in Abhängigkeit von der Hg-Dichte aufgetragen, wobei die verschiedenen Symbole Meßserien an verschiedenen Tagen bedeuten. Die eingezeichneten Kurven sollen die Nichtlinearität der Meßkurve qualitativ erklären; sie sind das Ergebnis von Modellrechnungen:

Gestrichelte Kurve: Lösung von Ratengleichungen, bei denen 2-Niveau-Kopplung vorausgesetzt wurde.

Durchgezogene Kurve: Lösung von Ratengleichungen, bei denen zusätzlich zur 2-Niveau-Kopplung löschende Stöße vorausgesetzt wurden.

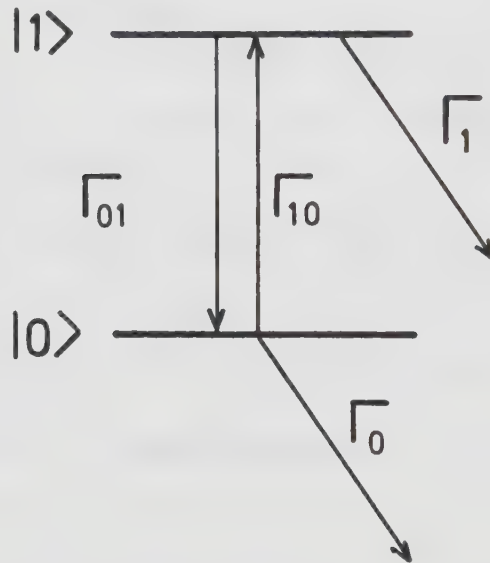
der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aufgefaßt werden sollen, da die Vielzahl der offenen Parameter keine eindeutige Ermittlung der Ratenkonstanten zulassen. Es soll lediglich gezeigt werden, daß die Abhängigkeit der reziproken Lebensdauer von der Hg-Dichte durch Kopplung der Niveaus qualitativ richtig wiedergegeben wird. Für eine quantitative Darstellung ist das System zu kompliziert, da viel mehr als zwei Zustände beteiligt sind.

Modellrechnung zur 2-Niveau-Kopplung:

Der Zerfall zweier gekoppelter Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ lässt sich nach /26/ durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$(1) \quad \dot{n}_1(t) = -\Gamma_1 \cdot n_1(t) + \Gamma_{10} \cdot n_0(t)$$

$$(2) \quad \dot{n}_0(t) = -\Gamma_0 \cdot n_0(t) + \Gamma_{01} \cdot n_1(t)$$



Die Lösungen dieser Differentialgleichungen sind:

$$(3) \quad n_1(t) = A_1 \cdot \exp(-\gamma_f \cdot t) + B_1 \cdot \exp(-\gamma_s \cdot t)$$

$$(4) \quad n_0(t) = A_0 \cdot \exp(-\gamma_f \cdot t) + B_0 \cdot \exp(-\gamma_s \cdot t)$$

Dabei haben die Konstanten folgende Werte:

$$A_1 = ((\Gamma_1 - \gamma_s) \cdot n_1(0) - \Gamma_{10} \cdot n_0(0)) / (\gamma_f - \gamma_s)$$

$$B_1 = ((\gamma_f - \Gamma_1) \cdot n_1(0) + \Gamma_{10} \cdot n_0(0)) / (\gamma_f - \gamma_s)$$

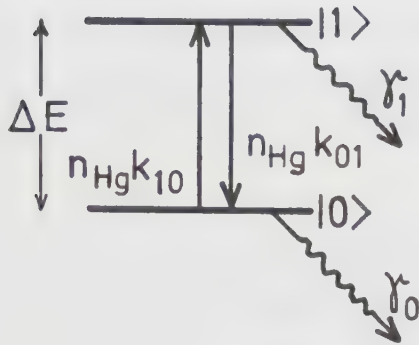
$$A_0 = ((\Gamma_0 - \gamma_s) \cdot n_0(0) - \Gamma_{01} \cdot n_1(0)) / (\gamma_f - \gamma_s)$$

$$B_0 = ((\gamma_f - \Gamma_0) \cdot n_0(0) + \Gamma_{01} \cdot n_1(0)) / (\gamma_f - \gamma_s)$$

Für die Zeitkonstanten ergibt sich:

$$\begin{Bmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_s \end{Bmatrix} = (\Gamma_1 + \Gamma_0)/2 \pm \sqrt{(\Gamma_1 - \Gamma_0)^2/4 + \Gamma_{10} \cdot \Gamma_{01}}$$

a.) Modell ohne zusätzliche Quenchrate (gestrichelte Kurve in Abb. 36).



$|0\rangle$: niedrigstes Schwingungsniveau.

$|1\rangle$: repräsentiert alle höheren Niveaus.

γ_1, γ_0 : spontane Raten

$n_{\text{Hg}} \cdot k_{10}, n_{\text{Hg}} \cdot k_{01}$: Stoßraten

$k_{10} = k_{01} \cdot \exp(-\Delta E/KT)$

Für dieses Modell gilt:

$$\Gamma_1 = \gamma_1 + n_{\text{Hg}} \cdot k_{01}$$

$$\Gamma_0 = \gamma_0 + n_{\text{Hg}} \cdot k_{10}$$

$$\Gamma_{01} = n_{\text{Hg}} \cdot k_{01}$$

$$\Gamma_{10} = n_{\text{Hg}} \cdot k_{10}$$

Die beste Anpassung der gestrichelten Kurve an die Meßwerte wurde mit den folgenden Werten erhalten:

$$\gamma_0 = 2.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (\tau_0 = 40 \text{ ns})$$

$$k_{01} = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta E = 1050 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_{10} = k_{01} \cdot \exp(-\Delta E/KT) = 1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

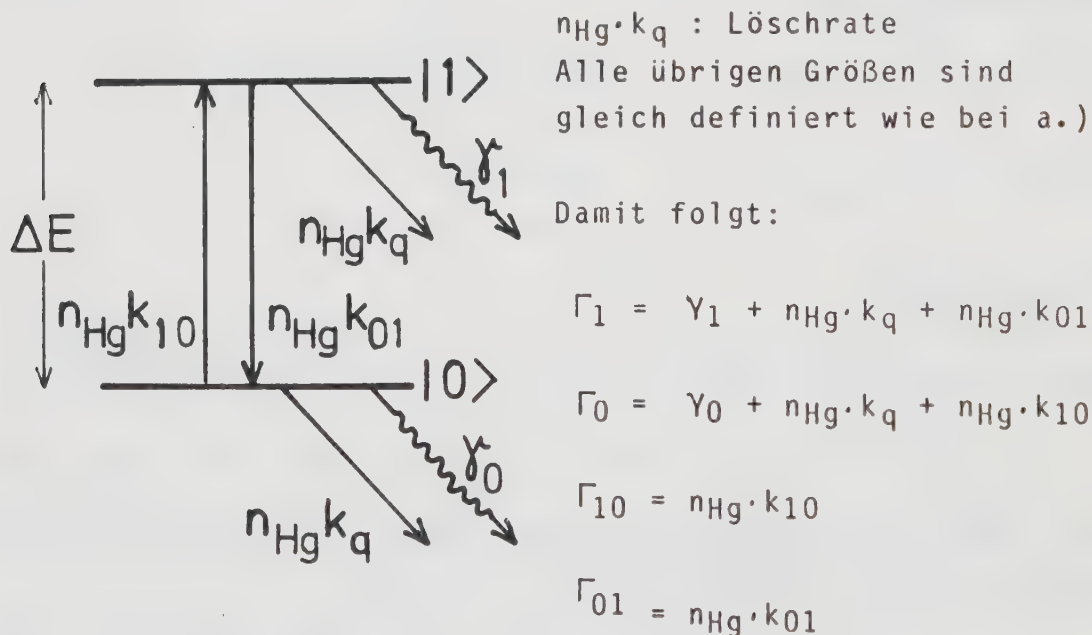
mit $T = 827^\circ\text{C}$

$$\gamma_1 = 1.01 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \quad (\tau_1 = 9.1 \text{ ns})$$

Mit diesen Werten können γ_s und γ_f berechnet werden und man erhält, daß der Zerfall durch γ_s bestimmt wird, während γ_f im Anstieg beobachtbar ist ($A_0 < 0$, $B_0 > 0$). Die gestrichelte Kurve stellt also γ_s in Abhängigkeit von der Hg-Dichte dar. Der Verlauf der Meßkurve wird nur sehr grob angenähert und auch nur dann, wenn man nicht auf einer Anpassung an die spontane Lebensdauer τ_0 besteht.

b.) Modell mit zusätzlicher Löschrage (durchgezogene Kurve in Abb. 36).

Der einzige Unterschied zum vorherigen Bild ist hier durch eine Stoßrate $n_{Hg} \cdot k_q$ gegeben die eine gemeinsame Verlust-rate für beide Zustände ist und nicht als Zuwachsrate auftaucht.



Bekannt ist:

$$\gamma_0 = 2.584 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (\tau_0 = 38.7 \text{ ns})$$

Eine gute Kurvenanpassung erhält man durch folgende Werte:

$$k_{01} = 2.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Mit $\Delta E = 2700 \text{ cm}^{-1}$ und $T = 827^\circ\text{C}$:

$$k_{10} = 5.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_q = 3.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

(Entspricht bei diesen Bedingungen einem Wirkungsquerschnitt von ca. $1 \text{ \AA}^2$, $k_q = \sigma \cdot \bar{v}_{\text{rel}}$)

$$\gamma_1 = 1.01 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \quad (\tau_1 = 9.1 \text{ ns})$$

Mit diesen Werten erhält man für γ_s in Abhängigkeit von n_{Hg} die durchgezogene Kurve in Abb. 36, die im Ursprung an die reziproke spontane Lebensdauer angeheftet ist und den Verlauf der Meßkurve qualitativ gut wiedergibt.

Die relativ große Energiedifferenz von 2700 cm^{-1} (die Topftiefe beträgt 4300 cm^{-1}) zwischen den schwingungsrelaxierten Zuständen, repräsentiert durch $|0\rangle$, und den daran ange-koppelten Zuständen, repräsentiert durch $|1\rangle$, bewirkt, daß die Stoßrate von $|0\rangle$ nach $|1\rangle$ wegen des Boltzmannfaktors nur einen geringen Beitrag zur gesamten Verlustrate von $|0\rangle$ leistet. Die Nichtlinearität der Meßkurve wird jedoch durch diese Stoßrate gut erklärt.

Man kann dies auch experimentell durch die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer der tiefliegenden Schwingungsniveaus zeigen, denn der Anteil der Gesamtrate, der mit dem Boltzmannfaktor multipliziert ist, ändert sich zwar stark mit der Temperatur. Je nachdem ob dieser Anteil nun groß oder klein ist, wird sich die Gesamtrate (τ_{459}^{-1}) stark oder nur wenig ändern.

Diese Messungen der Lebensdauer in Abhängigkeit von der Temperatur im Beobachtungsraum wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

$$n_{\text{Tl}} \sim 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

$$n_{\text{Hg}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Die Temperaturen im Hg-Reservoir wurden für die einzelnen Temperaturen im Beobachtungsraum jeweils so eingestellt, daß sich eine Hg-Dichte von 10^{18} cm^{-3} ergab.

Die Ergebnisse (Abb. 37) zeigen, daß sich die Gesamtrate τ_{459}^{-1} über dem gemessenen Temperaturbereich nur um ca. 15% ändert. Diese geringe Temperaturabhängigkeit, die zum größten Teil auf die Änderung der mittleren Relativgeschwindigkeit $\bar{v}_{rel} = (8 \cdot K \cdot T / \mu \cdot \pi)^{1/2}$, zu der die Ratenkonstanten proportional sind, zurückzuführen ist, zeigt also, daß Übergänge von $|0\rangle$ nach $|1\rangle$ durch Stöße tatsächlich nur einen geringen Beitrag zum Verlust der Besetzung in $|0\rangle$ leisten.

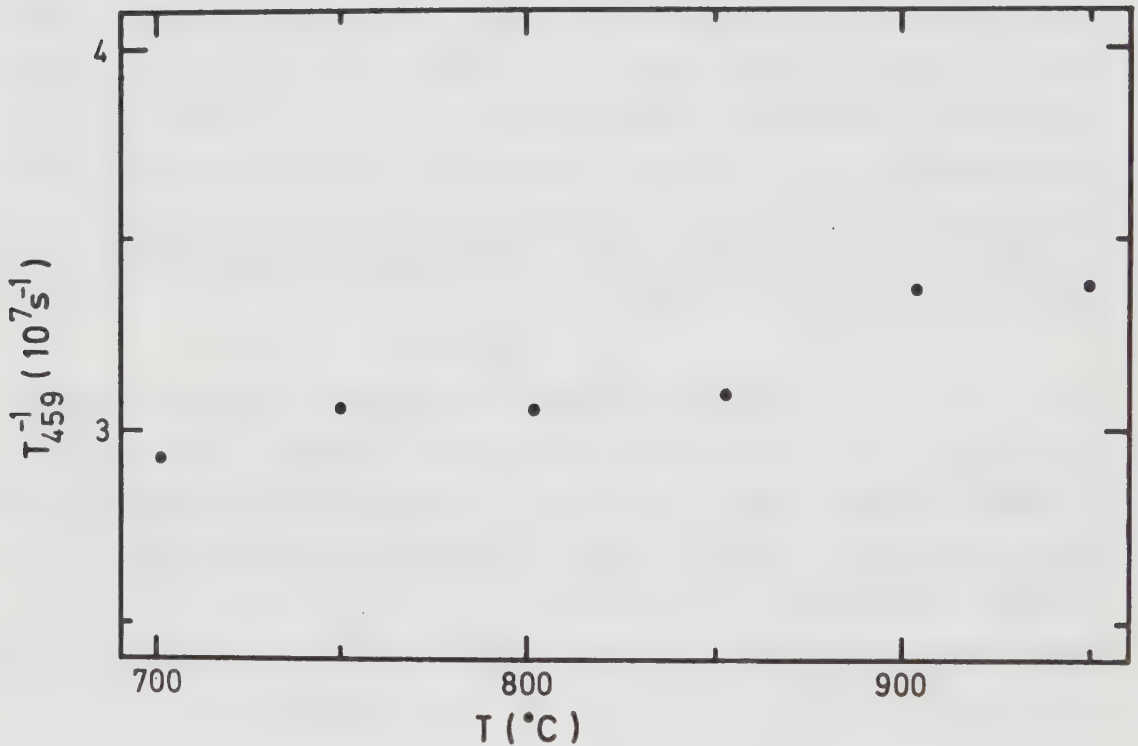


Abb. 37: Abhängigkeit der reziproken Lebensdauer der schwingungsrelaxierten Niveaus im B-Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur.

3. 5 Energietransfer von Hg^* , Hg_2^* nach Tl^* , HgTl^*

In einer Quecksilber-Gasentladung wird eine große Besetzung im metastabilen 6^3P_0 -Zustand gebildet, die durch Stoßübergänge von 6^3P_0 - 6^3P_1 und Fluoreszenz auf dem Übergang 6^3P_1 - 6^1S_0 bei 253.7 nm nur teilweise abgebaut wird. Dieser metastabile Zustand dient auch als Reservoir zur Bildung von Hg_2^* /26/ durch Dreierstoßrekombination, die bei höherer Hg-Dichte der einzige Verlust für die 6^3P_0 -Besetzung ist, da in diesem Fall der Übergang bei 253.7 nm optisch dicht wird. Reservoirzustände in diesem System sind außerdem die metastabilen Hg_2 -Zustände 0_g^- , 1_g und 0_g^+ .

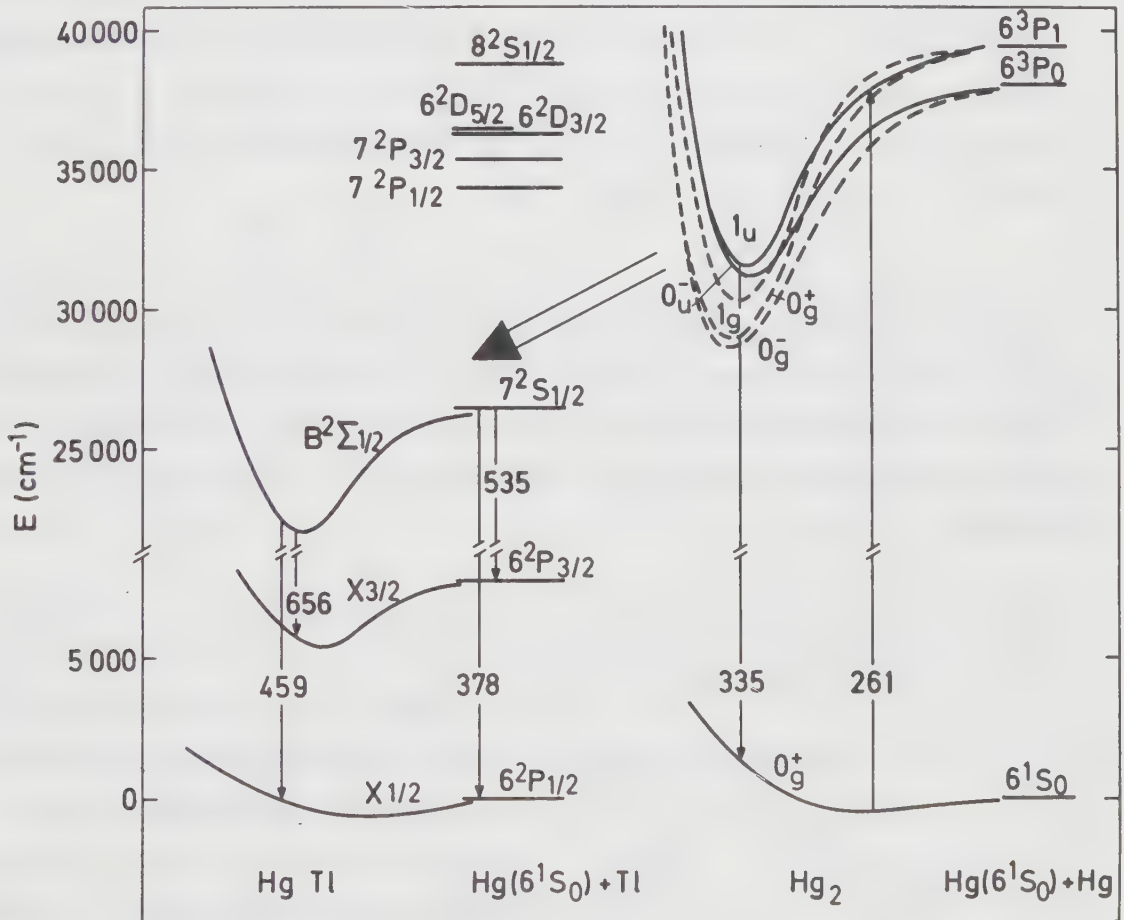


Abb. 38: Termlagen einiger atomarer Zustände und Potentialkurven von Hg_2 /24/ bzw HgTl . Durch Stöße von Tl-Atomen mit Hg^* , Hg_2^* in metastabilen Niveaus (6^3P_0 bzw. 0_g^+ , 0_g^- und 1_g) wird Tl^* , HgTl^* gebildet.

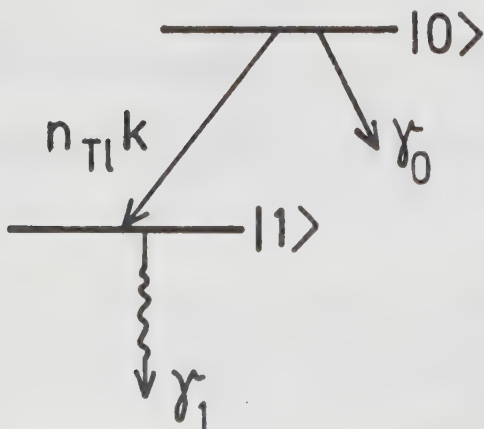
In Abb. 38 sind die Termlagen von Tl und Hg sowie die Potentialkurven von Hg_2 /24/ und HgTl eingezeichnet und der Energieübertrag von Hg^* bzw. Hg_2^* in das Tl^* - bzw. HgTl^* -System ist schematisch durch den Pfeil angedeutet.

Der Energieübertrag im atomaren System, bekannt unter dem Namen 'Sensibilisierte Fluoreszenz', wurde für das System $\text{Hg}^* \rightarrow \text{Tl}^*$ bereits 1923 von Cario und Franck in Göttingen /27/ beobachtet. In /28/ wurde dieser Effekt näher untersucht. Dabei wurde gezeigt, daß die Dopplerverschiebung der Tl^* -Linien den Energieabständen der beteiligten Zustände in Hg und Tl bei dem Stoßübertrag entspricht.

In einer stabilen Glimmentladung in Hg und Tl wurde in /29/ bei Quecksilberdichten von ca. $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und Temperaturen von 500-900°C ein Wirkungsgrad von $30 \pm 10\%$ für die Produktion von $\text{Tl}^*(7^2\text{S}_{1/2})$ und $\text{HgTl}^*(\text{B}^2\Sigma_{1/2})$ gemessen, was auf einen sehr wirkungsvollen Energieübertrag von Hg^* (Hg_2^*) nach Tl^* (HgTl^*) schließen läßt.

Bei dem hier beschriebenen Experiment wird der Wirkungsquerschnitt für diesen Energieübertrag durch die Messung der Lebensdauer der 335-, 535- und 459 nm-Fluoreszenz (siehe Abb. 38) in Abhängigkeit von der Tl-Dichte bestimmt, mit Hilfe gepulster optischer Anregung des Hg 1_u -Zustands bei 261 nm.

Dabei wird zunächst einmal ein einfaches Modell vorausgesetzt, bei dem alle metastabilen Zustände von Hg^* und Hg_2^* in einem Zustand $|0\rangle$ zusammengefaßt sind. Dies ist gerechtfertigt, da die Kopplung dieser Zustände durch die Hg-Dichte geschieht, die im gesamten Experiment wesentlich höher ist als die Tl-Dichte. Die Kopplung wird durch die Variation der Tl-Dichte nicht beeinflußt werden.



Der Zustand $B^2\Sigma_{1/2}$ in $HgTl^*$ bzw. $7^2S_{1/2}$ in Tl^* wird durch $|1\rangle$ repräsentiert.

γ_0 soll die Verlustrate aller metastabilen Hg^* (Hg_2^*)-Zustände kennzeichnen, die nicht zur Bildung von Tl^* ($HgTl^*$) führt, z.B. die Fluoreszenz von $Hg_2^*(1_u)$ bei 335 nm.

Die Ratengleichungen für dieses System lauten:

$$(1) \quad \dot{n}_0 = - (\gamma_0 + n_{Tl} \cdot k) \cdot n_0$$

$$(2) \quad \dot{n}_1 = - \gamma_1 \cdot n_1 + n_{Tl} \cdot k \cdot n_0$$

Die Lösungen für n_0 und n_1 lauten:

$$(3) \quad n_0(t) = n_0(0) \cdot \exp(-t/\tau)$$

Mit: (3a) $1/\tau = \gamma_0 + n_{Tl} \cdot k$

$$(4) \quad n_1(t) = \frac{n_0(0) \cdot n_{Tl} \cdot k}{\gamma_1 - 1/\tau} (\exp(-t/\tau) - \exp(-\gamma_1 \cdot t))$$

Die Besetzungsdichte $n_1(t)$ kann durch die Fluoreszenz bei 535 bzw. 459 nm gemessen werden. Ist nun die spontane Rate γ_1 größer als $1/\tau$, wie sich im Experiment später herausstellt, so ist der Vorfaktor in Gleichung (4) positiv, und damit bestimmt γ_1 den Anstieg und $1/\tau$ den Abfall der Besetzungsdichte $n_1(t)$. Die gleiche Zeitkonstante wird auch mit der 335 nm-Fluoreszenz gemessen, da der Ausgangszustand 1_u durch die hohe Hg-Dichte stark an die metastabilen Niveaus gekoppelt ist. $1/\tau$ in Abhängigkeit von der Tl-Dichte ergibt nach (3a) eine Gerade mit k als Steigung. Der Wirkungsquerschnitt σ für den Energietransfer ist mit k durch

$$(5) \quad k = \sigma \cdot \bar{v}_{rel} \quad \text{verknüpft.}$$

Dabei bedeutet $\bar{v}_{rel}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner:

$$(6) \quad \bar{v}_{rel} = (8KT/\mu\pi)^{1/2}$$

Zur Messung der Lebensdauern wurde die Apparatur aus Abb. 4 (Seite 7) verwendet, wobei der Farbstofflaser außerhalb des Resonators mit einem KDP-Kristall (62° Schnittwinkel) zur Erzeugung der 261 nm-Strahlung frequenzverdoppelt wurde.

Farbstoff: Coumarin 155 (Fa. Lambda Physik,
LC 5400)

Pulsenergie: 100 μJ bei 522 nm
15 μJ bei 261 nm

In diesem Experiment muß der Tl-Dampfdruck bekannt sein und daher kann nicht die Zelle mit den beiden Reservoiren für Hg und Tl verwendet werden, da bei dieser Zelle nur der Hg-Dampfdruck genau definiert ist (vgl. 2. 3. 2). Aus diesem Grund wurde eine neue Zelle hergestellt, bestehend aus einem Quarzzyylinder, in den Quecksilber und Thallium hineindestilliert wurden (Abschn. 2. 3. 2). Damit die Zelle auch bei hohen Temperaturen betrieben werden kann, muß die Quecksilbermenge begrenzt werden. Bei 900°C z.B. beträgt der Dampfdruck von Hg über der Flüssigkeit ca. 150 atm während der Tl-Dampfdruck bei dieser Temperatur erst ca. 3 mbar ist. Nach dem Füllen der Zelle wird die Größe des Hg-Kügelchens mit der Meßlupe bestimmt und die ungesättigte Dampfdichte von Hg bei vollständiger Verdampfung mit Hilfe des Zellenvolumens berechnet. In diesem Fall wurde eine Hg-Dichte von ca. 10^{18} cm^{-3} erhalten. Diese Methode besitzt nur eine Genauigkeit von ca. 30%; dies ist jedoch ausreichend, da die genaue Kenntnis der Hg-Dichte in diesem Experiment nicht vonnöten ist.

Die Tl-Dichte wird auf Grund der Zelltemperatur mit den Dampfdrucktabellen für Tl aus /30, 31/ bestimmt und zwischen 5×10^{12} und $3.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ variiert.

Bei den Lebensdauermessungen mit der 335-, 535- und 459 nm-Fluoreszenz zeigt sich, daß der Zerfall der Besetzung aller drei Zustände, die betrachtet werden, durch die gleiche Zeitkonstante bestimmt ist. Die Lebensdauerwerte sind wesentlich größer als die spontanen Lebensdauern von

$\text{Tl}^*(7^2\text{S}_{1/2})$ und $\text{HgTl}^*(\text{B}^2\Sigma_{1/2})$ und daher bedeuten die gemessenen Zeiten den Zerfall des gemeinsamen 'Besetzungsreservoirs' 6^3P_0 von Hg und 0_{g}^- , 0_{g}^+ , 1_{g} von Hg_2 .

In Abb. 39 oben ist eine mit dem Boxcar-Integrator aufgenommene Fluoreszenzabklingkurve für 335 nm gezeigt.

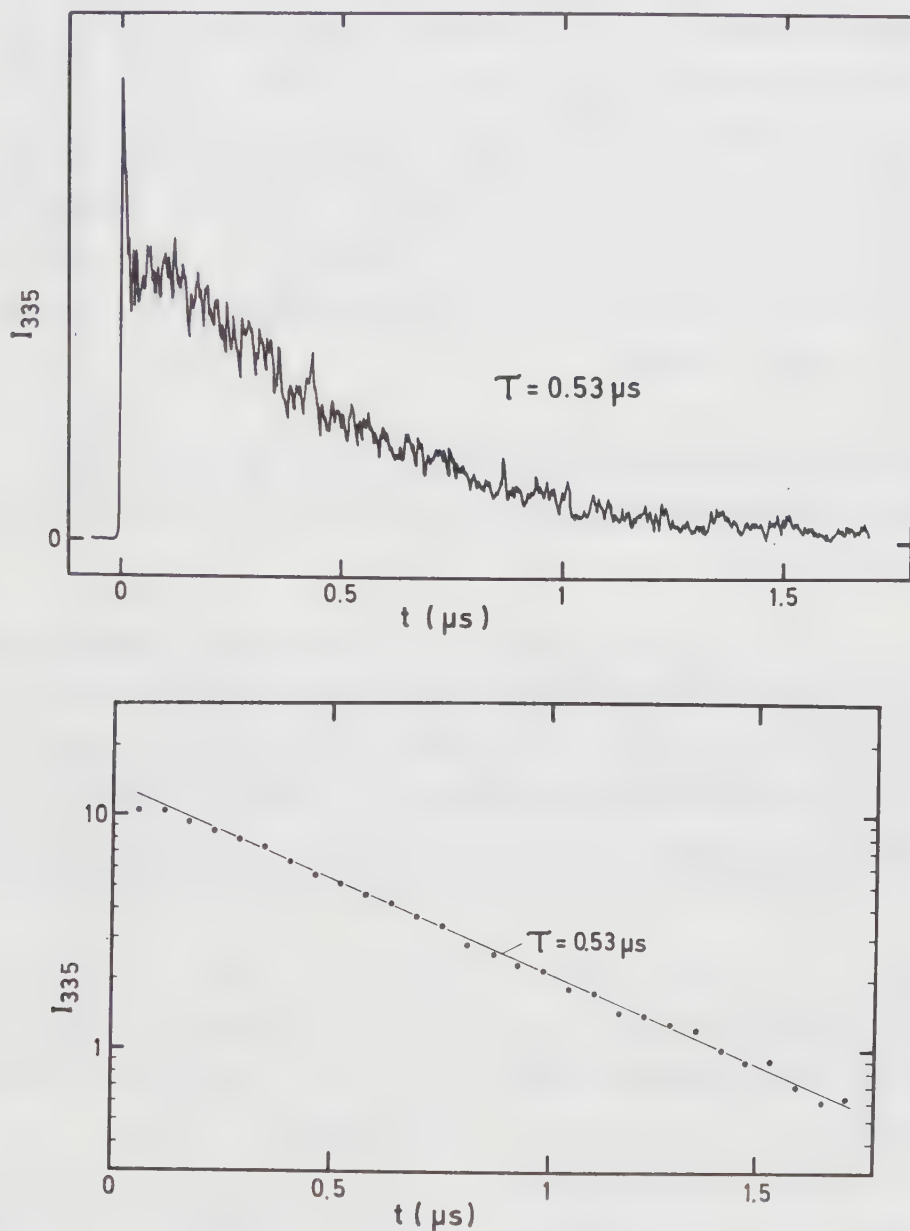


Abb. 39: Oben: Abklingkurve der 335 nm-Fluoreszenz von $\text{Hg}_2^*(1_{\text{u}})$, wie sie mit der Apparatur aus Abb. 4, Seite 7 für eine Tl-Dichte von $2.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ aufgenommen wurde.

Unten: Logarithmische Darstellung des langsamen Abfalls in der Abklingkurve. Die Punkte sind graphisch aus der Meßkurve ermittelt.

Diese Kurve ist durch einen sehr schnellen Zerfall zu Beginn, dann durch leichtes Ansteigen und schließlich durch den allen Fluoreszenzen gemeinsame Zerfall charakterisiert. In /24/ ist gezeigt, daß der schnelle Zerfall zu Beginn auf die direkt angeregten Hg_2^* -Moleküle im 1_u -Zustand zurückzuführen ist, die durch Prädissoziation den 6^3P_0 -Zustand besetzen und die durch schnelle Relaxation in die tieferen Schwingungszustände des 1_u -Zustandes übergehen, wobei sie die 335 nm-Fluoreszenz abstrahlen. Außerdem finden Übergänge vom 1_u -Zustand in die metastabilen Zustände 0_g^+ , 0_g^- und 1_g statt. Der Hg_2 1_u -Zustand wird zu späteren Zeiten wieder besetzt durch Rekombination von $\text{Hg}(6^3P_0)$ -Atomen und durch Stöße aus den metastabilen molekularen Zuständen, was zu einem Wiederanstieg der Fluoreszenz und anschließendem langsamen Zerfall führt.

Die logarithmische Darstellung der Meßkurve erlaubt die Bestimmung der Zeitkonstanten des Zerfalls. Die Auswertung erfolgte graphisch.

In Abb. 40 ist die Abhängigkeit der reziproken Lebensdauern $\tau^{-1}_{335,535,459}$ von dem Produkt aus der Tl-Dichte und der Wurzel aus der Temperatur zu sehen. Diese Darstellung ist notwendig, um eine Gerade erhalten zu können, da nach (5) und (6) die Rate proportional zur Wurzel aus der Temperatur ist, die ja entsprechend den Tl-Dichten verändert wurde.

Bei Dichten bis 10^{16} cm^{-3} ($n_{\text{Tl}} T^{1/2} = 3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ K}^{1/2}$) liegen die Meßpunkte sehr gut auf einer Geraden, deren Steigung den Wirkungsquerschnitt für den Energietransfer

$$\sigma = 165 \pm 20 \text{ \AA}^2$$

ergibt. Der Fehler für den Wirkungsquerschnitt ist durch den Meßfehler der Tl-Dichtebestimmung und die Einzelfehler der Lebensdauermessungen gegeben.

Die Abweichung der Meßpunkte von der Geraden bei höheren Dichten ist qualitativ erklärbar durch die Rückstöße von

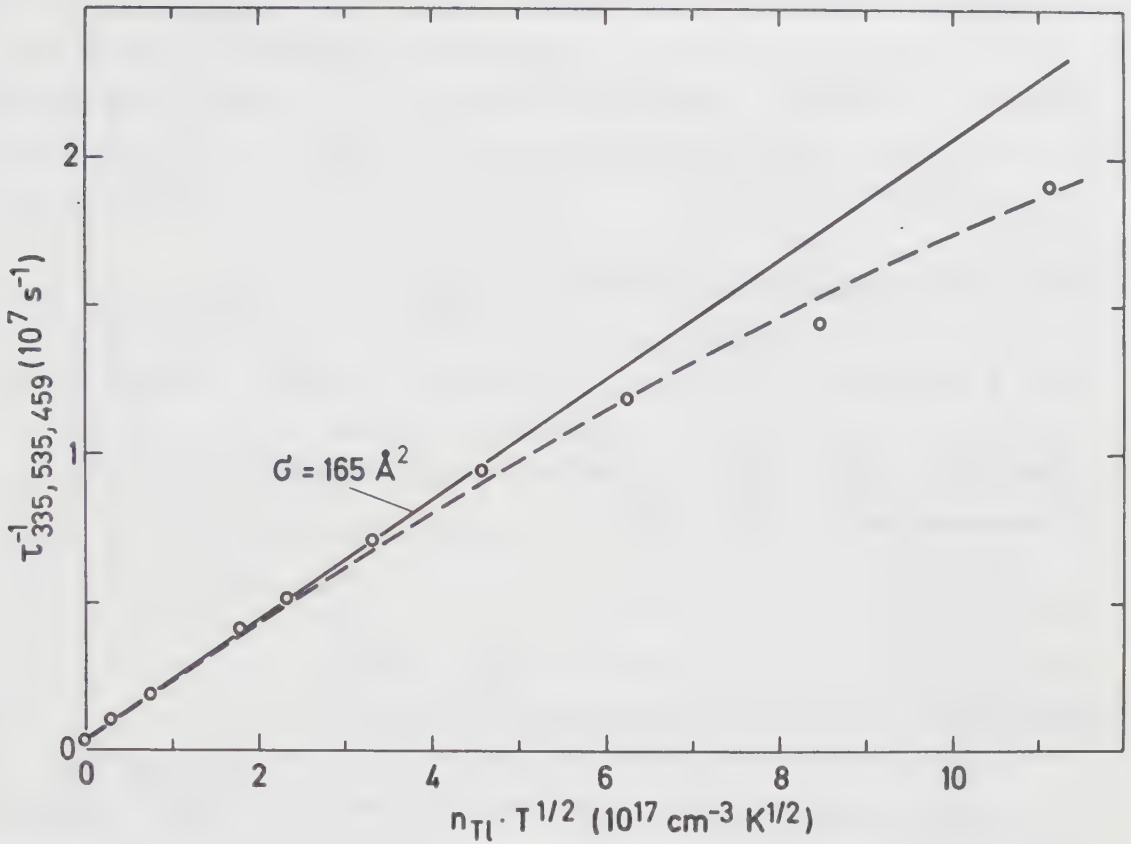
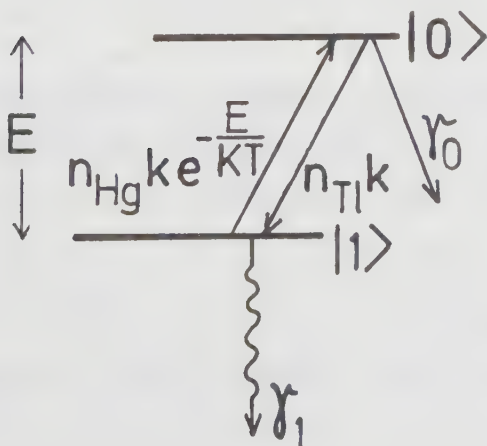


Abb. 40:

Die Lebensdauern der Zustände 1_u (Hg_2), $7^2\text{S}_{1/2}$ (Tl) und $\text{R}^2\Sigma_{1/2}$ (HgTl) sind für alle Tl-Dichten gleich. Aus dem linearen Verlauf der Meßkurve bei kleinen Tl-Dichten läßt sich der Wirkungsquerschnitt für den Energieübertrag Hg^* , $\text{Hg}_2^* \rightarrow \text{Tl}^*$, HgTl^* ausrechnen. Die Abweichung bei höheren Dichten von der Geraden kann durch den Energieübertrag in entgegengesetzte Richtung Tl^* , $\text{HgTl}^* \rightarrow \text{Hg}^*$, Hg_2^* erklärt werden. Die gestrichelte Kurve ist das Ergebnis einer Modellrechnung, die diese Stöße mitberücksichtigt.

Tl^* (HgTl^*) in das System Hg^* (Hg_2^*). Die gestrichelt eingezeichnete Kurve ist das Ergebnis einer Rechnung, die diese



Stöße berücksichtigt. Diese Rechnung ist im Folgenden kurz beschrieben:

Ausgehend von dem Modell auf Seite 73 wird zusätzlich die Rückrate $|1\rangle$ nach $|0\rangle$ eingeführt. Diese Rate ist proportional zur Hg-Dichte und mit dem Boltzmannfaktor multipliziert.

Führt man nun die Abkürzungen

$$\Gamma_0 = \gamma_0 + n_{Tl} \cdot k$$

$$\Gamma_{01} = n_{Hg} \cdot k \cdot \exp(-E/KT)$$

$$\Gamma_1 = \gamma_1 + n_{Hg} \cdot k \cdot \exp(-E/KT)$$

$$\Gamma_{10} = n_{Tl} \cdot k$$

ein, so lassen sich die gekoppelten Ratengleichungen folgendermaßen schreiben:

$$(7) \quad \dot{n}_0 = -\Gamma_0 \cdot n_0 + \Gamma_{01} \cdot n_1$$

$$(8) \quad \dot{n}_1 = -\Gamma_1 \cdot n_1 + \Gamma_{10} \cdot n_0$$

Sie haben die Lösungen, die bereits auf Seite 66 f beschrieben wurden.

Man kann alle Werte bis auf die Energiedifferenz E als bekannt voraussetzen:

$$\gamma_0 = 2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ (Achsenabschnitt der Geraden in Abb. 40)}$$

$$\gamma_1 = 2.584 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ (} \tau_{\text{spontan}}(459) = 38.7 \text{ ns)}$$

$$\sigma = 165 \text{ Å}^2 \text{ (Steigung der Geraden in Abb.40)}$$

$$n_{Hg} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Mit $E = 5000 \text{ cm}^{-1}$ erhält man als Zerfallsrate γ_s der Besetzung n_1 in Abhängigkeit von der Tl-Dichte die gestrichelte Kurve in Abb. 40, die den Verlauf der Meßpunkte recht gut wiedergibt.

Ein Vergleich des Wirkungsquerschnitts aus dieser Arbeit $\sigma = 165 \text{ Å}^2$, mit dem Wert aus /29/, $\sigma = 120 \text{ Å}^2 \pm 30\%$, ergibt

überraschend gute Übereinstimmung. In /29/ wurde σ ebenfalls durch Lebensdauermessungen der 459 nm-Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Tl-Dichte bestimmt, allerdings nach Anregung durch eine gepulste Gasentladung, deren Pulse Abfallflanken von ca. 50 ns hatten.

Diese Anregungsmethode läßt jedoch keine gezielte Anregung zu, da in der Entladung alle atomaren Zustände durch Stoßanregung besetzt werden. Außerdem werden Ionen (Hg^+ , Tl^+) gebildet, die nach dem Abschalten der Entladung mit den Elektronen in Dreierstößen zu neutralen Rydbergatomen rekombinieren und durch Kaskadenprozesse (vgl. schematische Darstellung von Abb. 22) die betrachteten Zustände besetzen.

Mißt man nun den Zerfall des $\text{HgTl}^*(B^2\Sigma_{1/2})$ -Zustands, so erhält man nur dann gültige Information über den Energietransfer von Hg^* (Hg_2^*) nach Tl^* (HgTl^*), wenn die Kaskadenprozesse sehr schnell nach Abschalten der Gasentladung beendet sind und nur noch die metastabilen Zustände von Hg^* und Hg_2^* als Reservoir von HgTl^* in Frage kommen. Stock, Drullinger und Hessel haben jedoch gezeigt /32/, daß die Zeitentwicklung der Fluoreszenz von Hg_2^* nach optischer Anregung verschieden ist zur Zeitentwicklung der Fluoreszenz nach der Anregung durch einen Elektronenstrahl, bei der ähnliche Prozesse ablaufen wie bei einer Gasentladung. Die Form des 500 nm-Fluoreszenzbands war bis 1 μs nach dem Anregungspuls für beide Anregungsarten verschieden. Dies zeigt, daß bei einer gepulsten Gasentladung in Hg die Kaskadenprozesse erst nach Zeiten in der Größenordnung von einer μs abgeschlossen sind.

Ein Hinweis darauf, daß in dem Experiment in /29/ andere Reservoirs für die HgTl^* -Bildung zumindest mitverantwortlich waren, ist darin zu sehen, daß die Autoren die Hg_2^* -Fluoreszenz bei 335 nm nicht beobachten konnten, die Fluoreszenz von HgTl^* jedoch sehr stark war.

Bei der optischen Anregung dagegen herrschen definierte Anregungsbedingungen, die gewährleisten, daß praktisch

nur metastabile Niveaus in Hg^* (Hg_2^*) besetzt werden. Weiterhin belegt die Tatsache, daß die Fluoreszenzabklingkurven für 335, 535 und 459 nm die gleiche Zeitkonstante haben, daß alle Zustände vom gleichen Besetzungsreservoir gespeist werden. Der Wirkungsquerschnitt von $165 \text{ \AA}^2$ aus dieser Arbeit kann deshalb als gesichert angesehen werden.

4 Verstärkungsmessung

Durch die Verstärkungsmessung soll direkt nachgeprüft werden, ob sich HgTl als Excimerlaser eignet. Mit den Ergebnissen der Messungen zur Kinetik des Systems läßt sich voraussagen, daß bei bestimmten Pumpbedingungen eine hohe Inversionsdichte erzielt werden kann. Ob Absorptionsprozesse durch die angeregten Zustände auftreten, die bei Hg_2 und HgCd Lasertätigkeit verhinderten, läßt sich aus der Kenntnis der Kinetik nicht ableiten. Mit den gemessenen Raten lassen sich die Verstärkungskoeffizienten für die Maxima der Emissionsbänder bei 459 und 656 nm ($B^2\Sigma_{1/2} - X_{1/2}$, $B^2\Sigma_{1/2} - X_{3/2}$) für optische Anregung bei 380.5 nm näherungsweise berechnen. Aus Rechnungen, die in Anhang C durchgeführt sind, erhält man die Werte dieser Verstärkungskoeffizienten für folgende experimentelle Bedingungen:

$$\begin{aligned} n_{\text{Hg}} &= 9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \\ n_{\text{Tl}} &\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \quad T = 850^\circ\text{C} \\ \text{Pumplaser: } &10 \text{ mJ} \quad (\text{Pulsdauer: } 10 \text{ ns}) \end{aligned}$$

Die Inversionsdichten $n_{\text{inv}}(459 \text{ nm})$ und $n_{\text{inv}}(656 \text{ nm})$ sind gleich (s. Anhang C):

$$n_{\text{inv}}(459 \text{ nm}) \sim n_{\text{inv}}(656 \text{ nm}) \sim 1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

Für die Verstärkungskoeffizienten erhält man nach Anhang C:

$$\begin{aligned} g(459 \text{ nm}) &\sim 2.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ g(656 \text{ nm}) &\sim 3.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

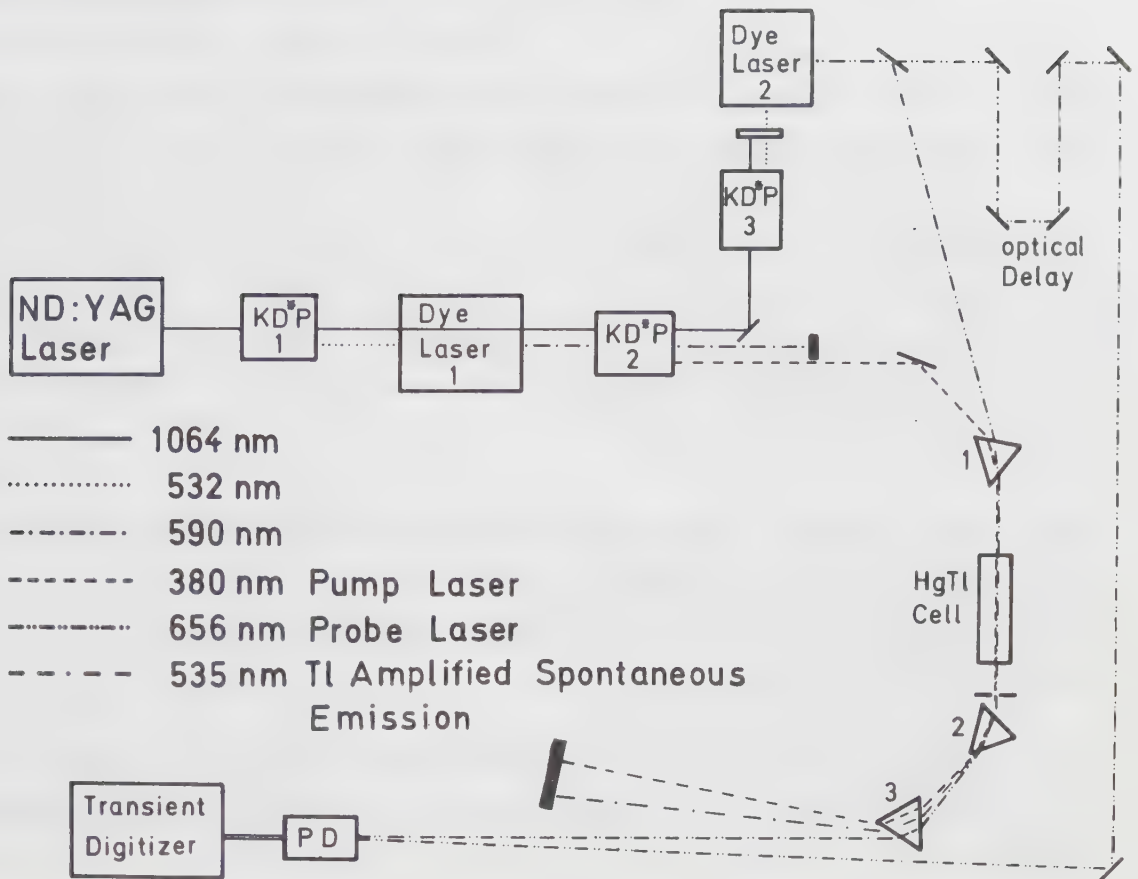


Abb. 41: Schematische Darstellung der Apparatur zur Verstärkungsmessung.

Mit der Apparatur, die in Abb. 41 schematisch dargestellt ist, wurde eine Verstärkungsmessung durchgeführt. Der Farbstofflaser 1 wird mit der verdoppelten Nd:YAG-Laserwellenlänge gepumpt. Das Licht des Dye-Lasers bei 590 nm wird mit der übrig gebliebenen Fundamentalwelle des Nd:YAG-Lasers (1064 nm) im KD*P-Kristall 2 gemischt; die Summenfrequenz ergibt die Pumpwellenlänge für das HgTl-System bei 380.5 nm. Dieser Pumplaser wird über einen Spiegel umgelenkt und mit dem Prisma 1 durch die HgTl-Zelle geschickt. Zusätzliche Prismen zur Trennung der verschiedenen Wellenlängen hinter dem Kristall 2 sind der Übersicht halber weggelassen.

Zur Erzeugung der Probenwellenlängen bei 656 nm dient der Dye-Laser 2, welcher mit der verdoppelten Fundamentalwelle des Nd:YAG-Lasers, die nach dem Verdopplerkristall 2 immer noch übrig ist, gepumpt wird. Die Probenwellenlänge

von 459 nm kann natürlich nicht mit dem verdoppelten Nd:Yag-Laser bei 532 nm produziert werden. Deswegen wird in diesem Fall 10% der 380.5 nm-Strahlung mit einem Strahlteiler abgezweigt und zum Pumpen des Dye-Lasers 2 benutzt.

Der Probenlaser wird über das Prisma 1 kollinear mit dem Pumplaser in die HgTl-Zelle eingekoppelt, durch die Prismen 2 und 3 von allen übrigen Wellenlängen (Pumplaser, verstärkte spontane Emission bei 535 nm) getrennt und mit der Photodiode nachgewiesen.

Der zweite Strahl des Probenlasers durchläuft zuerst einen optischen Verzögerungsweg (optical delay) und erreicht die Photodiode später als der Probenpuls aus dem Strahl 1, der durch die Zelle gegangen ist.

Die Probenpulse aus dem 2. Strahl dienen als Referenz für die aus dem ersten; aus den Verhältnissen der beiden Pulse, einmal mit und einmal ohne Pumplaser ergibt sich direkt die Verstärkung oder Abschwächung der Probenstrahlung. Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß Pulshöhenschwankungen von Puls zu Puls keine Rolle spielen.

Diese Pulse werden mit dem Transient Digitizer aufgenommen und digitalisiert. Im Digitizer ist ein Mikroprozessor eingebaut, der über mehrere aufgenommene Pulse mitteln kann. Da die Probenpulse aus dem 1. und 2. Strahl unterschiedliche optische Wege durchlaufen und deshalb durch Prozesse wie Laborerschütterungen usw. unterschiedlich gestört werden können, ist es sinnvoll über mehrere aufeinanderfolgende Pulse zu mitteln. Die Befehle an den Mikroprozessor des Digitizers werden von dem Kleinrechner PET 3001 (Fa. Commodore) über einen IEC-Bus (IEEE 488) übermittelt.

Durch den experimentellen Aufbau der Farbstofflaser 1 und 2 ergibt sich eine Zeitverzögerung von ca. 5 ns für den Probenpuls gegenüber dem Pumpimpuls. Deswegen erreicht der Probenpuls die HgTl-Zelle zu einem Zeitpunkt, zu dem die Besetzung des $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustands bereits voll aufgebaut ist.

Experimentelle Daten für die Verstärkungsmessungen:

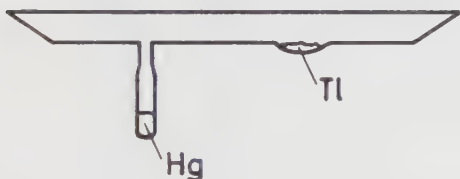
Der Nd:Yag-Laser zusammen mit dem ersten Verdoppler und dem Farbstofflaser 1 ist ein kommerzielles System der Fa. Quanta Ray:

Nd:Yag-Laser	Model DCR
1064 nm:	700 mJ Pulsenergie
532 nm:	225 mJ "

Dye-Laser 1:	Model PDL-1
590 nm:	40 mJ Pulsenergie

Pumplaser nach dem Mischen in Kristall KD*P 2:
ca. 10 mJ bei 380.5 nm

Dye-Laser 2:	Fa. Molelectron	Model DL-300
656 nm:	ca. 40 μ J Pulsenergie	
459 nm:	ca. 30 μ J	"



Für diese Messungen wurde eine 24 cm lange HgTl-Zelle aus Quarz präpariert nach dem in 2. 3. 2 beschriebenen Verfahren.

Photodiode: Fa. Centronix, Typ BPX 65

Transient Digitizer: Fa. Tektronix, 7912 AD

Vertikaleinschub: 7A19

Zeitbasis: 7B90

Abb. 42 zeigt Probenpulse, die mit dieser Anordnung, nach Mittelung über 64 Laserpulse für zwei verschiedene Wellenlängen aufgenommen wurden. In der oberen Reihe sind die Probenpulse gezeigt für den Fall, daß nur der Probenlaser durch die Zelle geht; die untere Reihe zeigt diese Pulse, wenn Pumplaser und Probenlaser gemeinsam die HgTl-Zelle durchlaufen.

Die linke Spalte sind Probenpulse bei 654.5 nm; die rechte Spalte bei 452.9 nm.

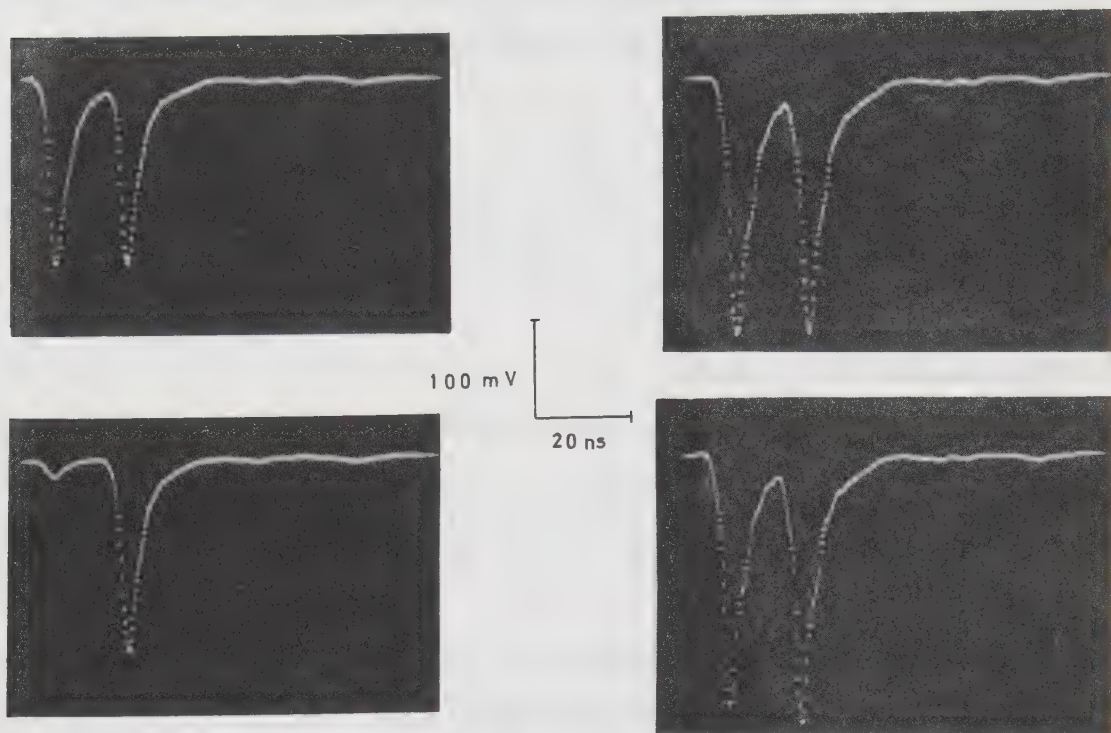


Abb. 42:

Probenpulse, die vom Digitizer abphotographiert wurden. Der jeweilige erste Puls in einem Bild ist der Probenpuls, der die HgTl-Zelle durchläuft. Der zweite Puls ist der Probenpuls, der die HgTl-Zelle umgeht und als Referenzpuls dient.

Obere Reihe: Pumplaser geht nicht durch die Zelle.

Untere Reihe: Pumplaser durchläuft die Zelle.

Linke Spalte: Probenpulse bei 654.5 nm.

Rechte Spalte: Probenpulse bei 452.9 nm.

Für beide Wellenlängen sieht man eine Abschwächung des ersten Pulses, wenn der Pumplaser eingeschaltet ist; dabei beträgt die Abschwächung für die rote Wellenlänge fast 100% und für die blaue Wellenlänge einige Prozent.

Entgegen unseren Erwartungen wurde für alle Wellenlängen der beiden Emissionsbänder Absorption statt Verstärkung gemessen, wie in den nächsten Bildern zu sehen ist. Die Absorption im blauen Band beträgt dabei gleichmäßig für alle Wellenlängen ca. 8%, während im roten Band ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 655 nm auftritt.

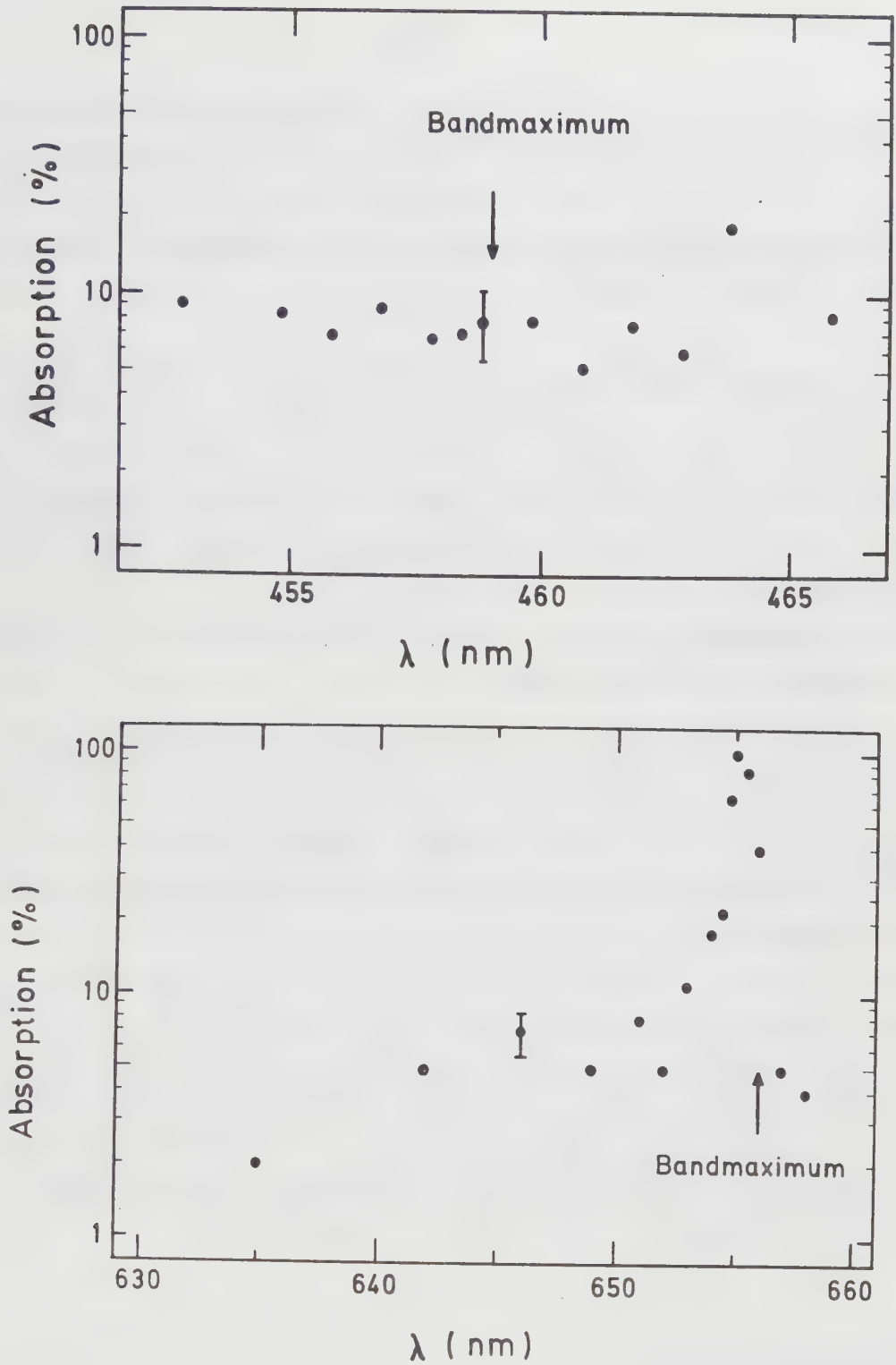


Abb. 43: Die Absorption des Probenlasers ist in Abhängigkeit von der Wellenlänge logarithmisch dargestellt.

Oben: Absorption im blauen Band von HgI*.

Unten: Absorption im roten Band von HgI*.

Dieses Maximum läßt sich leicht durch atomare Absorption auf dem Tl-Übergang $7^2S_{1/2} - 8^2P_{3/2}$ bei 655 nm erklären, denn das $7^2S_{1/2}$ -Niveau wird durch den Pumplaser natürlich stark bevölkert, da zur Anregung der Übergang $6^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$ benutzt wird.

Auch die gleichmäßige Absorption bei den anderen Wellenlängen kann nur von Zuständen aus erfolgen, die durch den Pumplaser erst besetzt werden, denn das Meßverfahren weist Absorption, die auch ohne Pumplaser auftritt, natürlich nicht nach. Als absorbierende Niveaus kommen somit nur die molekularen Zustände $X\ 3/2$ und $B^2\Sigma\ 1/2$ in Frage (der Tl* $6^2P_{3/2}$ -Zustand scheidet auf Grund fehlender Linienstruktur in dieser Absorption aus).

Der $B^2\Sigma\ 1/2$ -Zustand ist der Ausgangszustand der Excimer-Fluoreszenz und falls dieser Zustand für die Absorption verantwortlich ist, kann man die Möglichkeit, einen Laser auf diesen Excimerübergängen zu realisieren, fast völlig ausschließen.

Der $6^2P_{3/2}$ -Zustand in Tl und damit auch der $X\ 3/2$ -Zustand in HgTl werden durch die verstärkte spontane Emission auf dem Tl-Übergang $7^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$ bei 535 nm sehr stark besetzt und für den Fall, daß der $X\ 3/2$ -Zustand die Excimer-Strahlung absorbiert, wird es zumindest sehr schwer sein, einen Excimerlaser mit HgTl zu realisieren.

Schlußbemerkung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im ersten Teil dieser Arbeit Molekülpotentiale von HgTl und deren Dissoziationsenergien aus spektroskopischen Messungen bestimmt wurden. Im zweiten Teil wurde die Kinetik des Systems näher untersucht. Dabei lieferte die Analyse des Zeitverhaltens der Fluoreszenz in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur detaillierte Informationen über folgende Prozesse:

- Dreierstoßrekombination von $\text{Tl}^*(7^2\text{S}_{1/2})$ mit $\text{Hg}(6^1\text{S}_0)$ zu $\text{HgTl}^*(\text{B}^2\Sigma_{1/2})$.
- Relaxation und Dissoziation von HgTl^* -Molekülen aus hochangeregten vibronischen Niveaus.
- Stoßdesaktivierung von relaxierten, tiefliegenden vibronischen Niveaus.
- Energietransfer durch die Reaktion
$$\text{Tl} + \text{Hg}^*, \text{Hg}_2^*(\text{metastabil}) \rightleftharpoons \text{Tl}^*, \text{HgTl}^* + \text{Hg}.$$

Die Kenntnis der Kinetik des Systems erlaubt die Voraussage, daß für bestimmte Pumpbedingungen hohe Besetzungsinversion erzielt werden kann. Die Verstärkungskoeffizienten für die Emissionsbänder lassen sich unter der Annahme abschätzen, daß keine Absorptionsprozesse den Laserübergang behindern. Ob diese Voraussetzung erfüllt ist, kann man aus den Ergebnissen der Messungen zur Kinetik nicht erkennen. Dies läßt sich am besten durch eine direkte Verstärkungsmessung nachprüfen, die im dritten Teil dieser Arbeit durchgeführt wurde. Dabei zeigte sich, daß auch im Falle von HgTl die Excimerfluoreszenz reabsorbiert wird durch HgTl -Moleküle im angeregten Zustand. Diese Absorption (bekannt unter dem Begriff "Upper State Absorption") verhinderte auch bei den bereits bekannten Systemen Hg_2 und HgCd Laseraktivität.

Anhang A

Berechnung der HgTl-Grundzustandsdichte

Diese Berechnungen werden nach /33/ durchgeführt mit einer Methode, die im wesentlichen aus /34/ entnommen ist. Dabei wird die Gleichgewichtskonstante K_C der Reaktion



berechnet. Der Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten K_C mit den Dichten ist durch Gl.(1) gegeben:

$$(1) \quad n_C = n_A \cdot n_B \cdot K_C / L$$

mit L: Avogadro'sche Zahl

Behandelt man das Molekül C näherungsweise als harmonischen Oszillator, so läßt sich K_C nach /33/ mit folgender Gleichung berechnen:

$$(2) \quad K_C = (M_C / M_A M_B)^{3/2} (4\pi L^{5/2} h I_C) / (\sigma \cdot \sqrt{2\pi K T}) \cdot (1 - \exp(-h \nu_C / K T))^{-1} \exp(D_0 / K T - 1)$$

Dabei sind:

M_A, M_B, M_C : Molmassen $M = L \cdot m$

m: Masse des Moleküls/Atoms

h: Planck'sche Konstante

k: Boltzmann-Konstante

I_C : Trägheitsmoment des Moleküls C

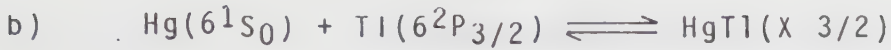
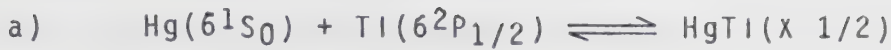
σ : Symmetriefaktor = 1 für lineare unsymm. Mol.
= 2 für lineare symm. Mol.

$h \cdot \nu_C$: Schwingungsenergie des Moleküls C

$$h \cdot \nu_C = \omega_e \cdot h \cdot c$$

D_0 : Dissoziationsenergie des Moleküls C

Für die Reaktionen



werden folgende Werte zur Berechnung von K_c benutzt:

a.) $X \ 1/2$:

$I_c = \mu r_e^2/2$ mit r_e = Gleichgewichtsabstand

$r_e = 3.55 \text{ \AA}$ (aus Abb. 16)

$\mu = (m_{\text{Hg}} \cdot m_{\text{Tl}})/(m_{\text{Hg}} + m_{\text{Tl}})$

$m_{\text{Hg}} = 3.36 \times 10^{-22} \text{ g}$; $m_{\text{Tl}} = 3.42 \times 10^{-22} \text{ g}$

$\mu = 1.69 \times 10^{-22} \text{ g}$

$I_c = 1.065 \times 10^{-37} \text{ g cm}^2$

$\sigma = 1$ (unsymm. lin. Molekül)

$D_0 = 800 \text{ cm}^{-1}$ (nach Abschn. 2. 6)

ω_e wird im Folgenden näherungsweise berechnet:

Für einen harmonischen Oszillator gilt /13/:

$$(3) \quad E_{\text{pot}}(r) = 1/2 \cdot k \cdot r^2$$

wobei k die Kraftkonstante ist.

Die Oszillatorfrequenz ist gegeben durch:

$$(4) \quad \nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad \mu: \text{reduzierte Masse.}$$

ω_e ist mit ν_{osc} verknüpft durch:

$$(5) \quad \omega_e = \nu_{\text{osc}}/c \quad c: \text{Lichtgeschwindigkeit.}$$

Die Kraftkonstante k für das $X \ 1/2$ -Potential läßt sich aus der Auslenkung der Atome des HgTl-Moleküls gegenüber dem

Gleichgewichtsabstand r_e bei der halben Bindungsenergie bestimmen. Nach Abb. 16 beträgt diese Auslenkung ca. $0.31 \text{ \AA}$ bei der halben Bindungsenergie von 400 cm^{-1} .

Damit läßt sich k nach Gl.(3) berechnen:

$$k = 1.655 \times 10^4 \text{ g/s}^2$$

Die Oscillatorfrequenz ν_{osc} beträgt dann nach Gl.(4):

$$\nu_{osc} = 1.575 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Nach Gl.(5) erhält man:

$$\omega_e = 52.5 \text{ cm}^{-1}$$

b.) X 3/2:

$$r_e = 3.31 \text{ \AA} \quad (\text{nach Abb. 16})$$

Für das Trägheitsmoment I_c im X 3/2-Zustand erhält man daher:

$$I_c = 9.26 \times 10^{-38} \text{ g cm}^2$$

$$D_0 = 2700 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{nach Abschn. 2. 6})$$

ω_e wird nach den Gleichungen (3), (4) und (5) berechnet:

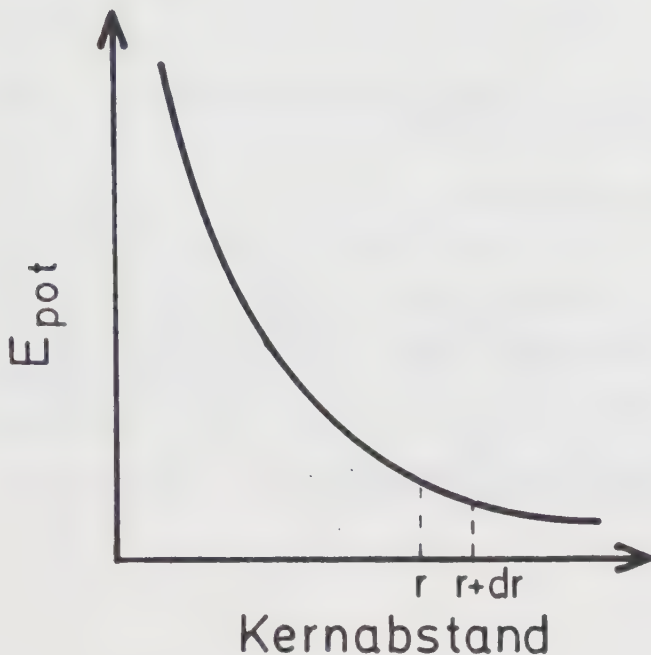
Aus Abbildung 16 erhält man bei halber Bindungsenergie (1350 cm^{-1}) eine Auslenkung der Atome des HgTl-Moleküls im X 3/2-Zustand von ca. $0.28 \text{ \AA}$. Daraus läßt sich ω_e errechnen und man erhält:

$$\omega_e = 107 \text{ cm}^{-1}$$

Für die Berechnung der Dichte der HgTl-Moleküle im Zustand X 3/2 wird die Dichte der Tl-Atome im Zustand $6^2P_{3/2}$ benötigt. Dieser Zustand kann durch optisches Pumpen (vgl. 3. 2, Seite 46) besetzt werden. Für diesen Fall wird in Anhang C, Seite 95 die Besetzungsdichte $n(6^2P_{3/2})$ berechnet.

Anhang B

Berechnung der Dichte von Stoßpaaren



Die Wahrscheinlichkeit für ein Tl-Atom, ein Hg-Atom im Kernabstandsbereich von r bis $r + dr$ zu treffen, wird gegeben durch das Produkt aus Hg-Dichte mit dem Volumen der Kugelschale mit dem inneren Radius r und dem äußeren Radius $r + dr$ /35/.

$$(1) \quad S = 4\pi r^2 dr \cdot n_{\text{Hg}}$$

Die Stoßpaardichte $n_{\text{st}}(r)$ ist das Produkt dieser Wahrscheinlichkeit mit der Tl-Dichte:

$$(3) \quad n_{\text{st}}(r) = 4\pi r^2 dr \cdot n_{\text{Hg}} \cdot n_{\text{Tl}}$$

Die Kernabstandsbereiche, in denen die Stoßpaare das 459- bzw 656 nm-Licht absorbieren können, sind in Abb. 16 eingezeichnet. (s. S. 29)

$$\underline{459 \text{ nm:}} \quad r_{459} \sim 3.15 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$dr_{459} \sim 0.05 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\underline{656 \text{ nm:}} \quad r_{656} \sim 3.05 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$dr_{656} \sim 0.07 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Mit den Dichten für Hg und Tl

$$n_{\text{Hg}} = 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

und

$$n_{\text{Tl}} = 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

erhält man zum Beispiel eine Stoßpaardichte von:

$$n_{\text{st}}(459 \text{ nm}) \sim 1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}.$$

Für die Berechnung der Stoßpaardichte $n_{\text{st}}(656 \text{ nm})$ wird die Dichte der Tl-Atome im Zustand $6^2P_{3/2}$ benötigt. Dieser Zustand kann durch optisches Pumpen (vgl. 3. 2, Seite 46) besetzt werden. Für diesen Fall wird in Anhang C, Seite 95 die Besetzungsdichte $n(6^2P_{3/2})$ berechnet.

Anhang C

Verstärkungskoeffizienten für 459 nm- und 656 nm-Licht

Der Verstärkungskoeffizient g ist folgendermaßen definiert:

$$dI_0/dz = g \cdot I_0$$

Für das Maximum eines Excimer-Bandes läßt sich dieser Koeffizient g nach den folgenden Gleichungen ausrechnen /36, 11/:

Für einen Übergang ($j - k$) mit der Frequenz ν_{jk} gilt:

$$(1) \quad g(\nu_{jk}) = n_{\text{inv}} B_{jk} h \nu_{jk} f(\nu_{jk})$$

Dabei ist n_{inv} die Inversionsdichte: $n_{\text{inv}} = n_j - n_k g_j/g_k$.
mit : B_{jk} Einsteinkoeffizient; g_j, g_k Entartungsparameter.

$f(\nu_{jk})$ ist die Linienform.

Nutzt man die Einstein-Beziehung

$$B_{jk} = A_{jk} c^3 / (8\pi h \nu_{jk}^3),$$

so geht (1) über in

$$(2) \quad g(\nu_{jk}) = n_{inv} A_{jk} f(\nu_{jk}) \nu_{jk}^2 / 8\pi .$$

Setzt man nun für die Linienform näherungsweise eine Rechtecksfunktion /11/ ein, d.h.

$$\begin{aligned} f(\nu) &= \text{Const. für } \nu \text{ innerhalb der Halbwertsbreite } \Delta\nu \\ f(\nu) &= 0 \quad \text{sonst,} \end{aligned}$$

dann ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty f(\nu) d\nu = 1 :$$

$$f(\nu) = 1/\Delta\nu .$$

Aus (2) wird damit:

$$(3) \quad g(\nu_{jk}) \sim n_{inv} \cdot \sigma_s,$$

wobei man $\sigma_s = (\lambda_{jk}^2/8\pi) \cdot (A_{jk}/\Delta\nu)$ als Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Emission bezeichnet.

Blaues Band:

$$\lambda_{jk} = 459 \text{ nm}$$

$$A_{jk} = 2.584 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (\tau_0 = 38.7 \text{ ns nach 3. 3. 1})$$

$$\Delta\lambda_{jk} = 70 \text{ Å} \quad (\text{aus den Spektren bekannt})$$

$$\Delta\nu_{jk} = \Delta\lambda_{jk} \cdot c / \lambda_{jk}^2 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Damit ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt der

stimulierten Emission:

$$\sigma_{459} = 2.2 \text{ Å}^2$$

Rotes Band:

$$\lambda_{jk} = 656 \text{ nm}$$

$$A_{jk} = 2.584 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (\text{wie im blauen Band})$$

$$\Delta\lambda_{jk} = 200 \text{ Å} \quad (\text{aus den Spektren bekannt})$$

$$\Delta\nu_{jk} = 1.39 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Damit erhält man:

$$\sigma_{656} = 3.2 \text{ Å}^2.$$

Berechnung der Besetzungsinversion

Die Besetzungsdichte im $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand wird für vollständige Absorption des Laserpulses in einem bekannten Anregungsvolumen berechnet, was experimentell durch geeignete Wahl der atomaren Dichten gewährleistet wird.

Laserpuls bei 380.5 nm mit 10 mJ Pulsenergie:

$$z = 1.9 \times 10^{16} \text{ Photonen/Puls}$$

Anregungsvolumen:

Zellenlänge: 24 cm

Strahldurchmesser des Lasers: ca. 5 mm

$$V \sim 4.7 \text{ cm}^3$$

Unter Vernachlässigung der spontanen Fluoreszenz während der Dauer des Laserpulses von 10 ns erhält man nach vollständiger Absorption eine mittlere Besetzungsdichte im

Anregungsvolumen für den $Tl^*(7^2S_{1/2})$ -Zustand von

$$n(7^2S_{1/2}) \sim 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

Durch verstärkte spontane Emission bei 535 nm geht 50% dieser Besetzungsdichte verloren und man erhält:

$$n(7^2S_{1/2}) \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$n(6^2P_{3/2}) \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

$HgTl^*(B^2\Sigma_{1/2})$ wird durch Dreierstoßrekombination von Tl^* gebildet. Die Besetzung dieses Zustandes lässt sich durch den Anteil der Rekombinationsrate an der gesamten Verlustrate des $7^2S_{1/2}$ -Zustands abschätzen:

$$n(B^2\Sigma_{1/2}) \sim n(7^2S_{1/2}) \cdot \frac{\text{Rekombinationsrate}}{\text{Rekombinationsrate} + \text{spontane Rate}}$$

$$\text{Rek. Rate} = k(3) \cdot n_{Hg}^2 = 9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k(3) = 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \quad (\text{s. Abschn. 3. 1})$$

$$n_{Hg} = 9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Spontane atomare Rate: } 1.35 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \quad (\tau_0 = 7.4 \text{ ns})$$

Die Abschätzung ergibt also:

$$n(B^2\Sigma_{1/2}) \sim 1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}.$$

Die Grundzustandsdichten $n(X_{1/2})$ und $n(X_{3/2})$ bzw. die Stoßpaardichten $n_{st}(459 \text{ nm})$ und $n_{st}(656 \text{ nm})$ werden nach Anhang A bzw. B abgeschätzt und man erhält:

$$(\text{Mit } n(6^2P_{1/2}) = n_{Tl} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3})$$

$$n(X_{1/2}) \sim 6.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

$$(\text{Mit } n(6^2P_{3/2}) \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3})$$

$$n(X_{3/2}) \sim 6.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_C für den X 3/2-Zustand ist 5 mal größer als die Gleichgewichtskonstante für den X 1/2-Zustand. Für die vorliegenden experimentellen Bedingungen ist die Dichte $n(6^2P_{3/2})$ zufällig 5 mal kleiner als die Dichte $n(6^2P_{1/2})$, so daß man für $n(X\ 3/2)$ und $n(X\ 1/2)$ die gleichen Werte erhält.

$$n_{st}(459\text{ nm}) \sim 6 \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$$

$$n_{st}(656\text{ nm}) \sim 1.6 \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$$

Die Inversionsdichten sind gegeben durch:

$$n_{inv}(459\text{ nm}) = n(B^2\Sigma\ 1/2) - n(X\ 1/2) - n_{st}(459\text{ nm})$$

bzw.

$$n_{inv}(656\text{ nm}) = n(B^2\Sigma\ 1/2) - n(X\ 3/2) - n_{st}(656\text{ nm})$$

Da die Stoßpaardichten ungefähr 10 mal kleiner sind als die Grundzustandsdichten, erhält man für die Inversionsdichten $n_{inv}(459\text{ nm})$ und $n_{inv}(656\text{ nm})$ im Rahmen der Genauigkeit der Abschätzung die gleichen Werte:

$$n_{inv} \sim 1.1 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$$

Mit Gleichung (3) erhält man die Verstärkungskoeffizienten für die Wellenlängen der Maxima der Excimer-Fluoreszenz:

$$g(459\text{ nm}) \sim 2.4 \times 10^{-2}\text{ cm}^{-1}$$

$$g(656\text{ nm}) \sim 3.5 \times 10^{-2}\text{ cm}^{-1}$$

Literaturverzeichnis

- /1/ H. A. Koehler, L. J. Ferderber, D. L. Redhead,
P. J. Ebert
Appl. Phys. Lett. 21, 198 (1972)
- /2/ P. W. Hoff, J. C. Swingle, Ch. K. Rhodes
Appl. Phys. Lett. 23, 245 (1973)
- /3/ W. M. Hughes, J. Shannon, R. Hunter
Appl. Phys. Lett. 24, 488 (1974)
- /4/ S. K. Searles, G. A. Hart
Appl. Phys. Lett. 27, 243 (1975)
- /5/ C. A. Brau, J. J. Ewing
Appl. Phys. Lett. 27, 435 (1975)
- /6/ J. J. Ewing, C. A. Brau
Appl. Phys. Lett. 27, 350 (1975)
- /7/ J. M. Hoffmann, A. K. Hays, G. C. Tisone
Appl. Phys. Lett. 28, 538 (1976)
- /8/ J. R. Murray, H. T. Powell
Appl. Phys. Lett. 29, 252 (1976)
- /9/ D. J. Bradley, D. R. Hull, M. H. R. Hutchinson,
M. W. McGeoch
Opt. Commun. 14, 1 (1975)
- /10/ A. Gallagher
'Metal Vapor Excimers'
Topics in Applied Physics 30
"Excimer Lasers"
Herausgeber Ch. K. Rhodes
Springer Verlag 1979

- /11/ D. Drummond, L. A. Schlie
J. Chem. Phys. 65, 3454 (1976)
- /12/ B. Cheron, R. Scheps, A. Gallagher
J. Chem. Phys. 65, 326 (1976)
- /13/ G. Herzberg
"Molecular Spectra and Molecular Structure"
"I. Spectra Of Diatomic Molecules"
Van Nostrand Reinhold Company 1950
- /14/ T. W. Hänsch
Appl. Optics 11, 895 (1972)
- /15/ R. Stair, W. E. Schneider, J. K. Jackson
Appl. Optics 2, 1151 (1963)
- /16/ A. A. Isaev, P. I. Ishchenko, G. G. Petrash
ZhETF Pis'ma 6, 619 (1967)
- /17/ S. Chilukuri
Appl. Phys. Lett. 34, 284 (1979)
- /18/ P. W. Hoff, Ch. K. Rhodes
'Introduction'
Topics in Applied Physics 30
"Excimer Lasers"
Herausgeber Ch. K. Rhodes
Springer Verlag 1979
- /19/ L. L. Shimon, N. M. Erdevdi
Opt. Spectrosc. (USSR) 42, 137 (1977)
- /20/ G. Beck
Rev. Sci. Instrum. 47, 537 (1976)
- /21/ L. A. Schlie, L. E. Jusinski, R. D. Rathge,
R. A. Hamil, D. L. Drummond
J. Chem. Phys. 72, 4549 (1980)

- /22/ M. Stock
Doktorarbeit, Fachbereich Physik
Universität Kaiserslautern 1975
- /23/ E. B. Aleksandrov, A. V. Baranov, V. N. Kulyasov
Opt. Spectrosc. (USSR) 44, 624 (1978)
- /24/ M. Stock, E. W. Smith, R. E. Drullinger, M. M. Hessel
J. Chem. Phys. 68, 4167 (1978)
- /25/ P. B. Coates
J. Sci. Instrum. (Journal of Physics E) 2, 878
(1968)
- /26/ M. Stock, E. W. Smith, R. E. Drullinger, M. M. Hessel
J. Chem. Phys. 67, 2463 (1977)
- /27/ G. Cario, J. Franck
ZS. f. Phys. 17, 202 (1923)
- /28/ E. K. Kraulinya, S. Ya. Liepa, A. Ya. Skudra
Opt. Spectrosc. (USSR) 40, 440 (1976)
- /29/ R. A. Hamil, D. L. Drummond, L. A. Schlie,
R. P. Benedict
J. Appl. Phys. 50, 637 (1979)
- /30/ A. N. Nesmeyanov
"Vapor Pressure Of The Chemical Elements"
Elsevier Publishing Company, New York 1963
- /31/ R. E. Honig
RCA Review 23, 571 (1962)
- /32/ M. Stock, R. E. Drullinger, M. M. Hessel
Chem. Phys. Letters 45, 592 (1977)

- /33/ J. Pfaff
Diplomarbeit, Fachbereich Physik
Universität Kaiserslautern 1978
- /34/ R. Brdicka
"Grundlagen der Physikalischen Chemie"
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1970
- /35/ R. E. M. Hedges, D. L. Drummond, A. Gallagher
Phys. Rev. A6, 1519 (1972)
- /36/ W. Kleen, R. Müller
"Laser"
Springer Verlag 1969

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich sehr herzlich danken.

Mein Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr. H. Walther, der die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und förderte.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. M. Stock, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und durch zahlreiche Diskussionen bei der Lösung auftretender Probleme half. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden in hervorragender experimenteller Zusammenarbeit erstellt.

Nicht zuletzt möchte ich auch Herrn J. Schüler für seine technische Unterstützung danken.

Lebenslauf

Name	Jürgen Pfaff	
Geburtsdatum	2.10.1951	
Geburtsort	Dunzweiler, Rheinland Pfalz	
Staatsangehörigkeit	deutsch	
Eltern	Helwig Pfaff, Verwaltungsangestellter Gislinde Pfaff, geb. Emich	
Ausbildung	1958-1962	Volksschule in Dunzweiler
	1962-1970	Gymnasium in Kusel
Grundwehrdienst	1970-1971	
	1971-1978	Studium der Physik an der Universität in Kaisers- lautern
	Mai 1978	Diplom
	Juni 1978	Beginn des Promotions- studiums an der Ludwig- Maximilians-Universität in München.
	Seit Dez. 1980	Wissenschaftlicher Mitarbei- ter der Projektgruppe für Laserforschung der Max-Planck- Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V.

